

**Verfeinerung
der Kristallstruktur des Grossulars
mit Neutronen- und Röntgenstrahlbeugung**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität**

zu

München
—

vorgelegt von

Wolfram Prandl
—

aus München

München, Juni 1965
—

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Menzer
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1965



Verfeinerung der Kristallstruktur

des Grossulars mit Neutronen- und Röntgenstrahlbeugung

Von **WOLFRAM PRANDL**

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München

(Eingegangen am 24. Juni 1965)

Inhalt

Auszug	81
I. Einleitung	81
II. Experimentelles	85
1. Dichte, chemische Zusammensetzung, Optik der verwendeten Kristalle	85
2. Gitterkonstante	85
3. Messungen mit Neutronen	86
Meßtechnik	86
Kühlvorrichtung	89
4. Messungen mit Röntgenstrahlen	90
Meßtechnik	90
Verbotene Linien, Raumgruppe	91
III. Berechnung der Parameter	92
1. Ausgleichsrechnung	92
2. Neutronendaten	94
a) Auswertung mit Gewichten $w = \varrho^{-n}$	94
b) Extinktion, anisotrope Temperaturparameter, experimentelle Gewichte	98
c) Messungen bei 77° K	101
3. Röntgendaten	103
IV. Diskussion	109
1. Ortsparameter, Abstände, Bindungswinkel	109
2. Temperaturparameter, Schwingungsellipsoide	112

Abstract

The structure of grossularite has been refined from neutron and x-ray diffraction data. During the least-squares refinement different weighting schemes were employed. The most reliable parameters were calculated with experimental weights. The accuracy of the oxygen parameters was not sufficient to detect a difference between the position of the nucleus and the center of mass of the electron cloud. Temperature parameters calculated from low-temperature (77°K) neutron data were nearly the same as those found from room-temperature data.

Auszug

Die Struktur des Grossulars wurde aus Neutronen- und Röntgenstrahlenden verfeinert. Zur Auswertung wurde die Ausgleichsrechnung mit verschiedenen Gewichtssystemen verwendet. „Beste“ Parameter wurden mit experimentellen Gewichten berechnet. Die Genauigkeit der Ortsparameter des Sauerstoffs reicht nicht aus, um einen Unterschied zwischen Kernort und Hüllenschwerpunkt nachzuweisen. Neutronenmessungen bei 77°K ergeben nahezu dieselben Temperaturparameter wie Messungen bei Zimmertemperatur.

I. Einleitung

Die Struktur des Grossulars wurde von G. MENZER¹ bestimmt. Grossular gehört zur Gruppe der Granate, er ist ein kubisches Insel-silikat mit der Gitterkonstante $a = 11,855 \text{ \AA}$ und hat die Raumgruppe $O_h^{10}-Ia\bar{3}d$. Die chemische Zusammensetzung ist im Idealfall $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$. Eine Zelle enthält 8 Formeleinheiten. Die volle Zelle zerfällt in kongruente Achtelzellen, die durch Verschiebung um die halbe Raumdiagonale bzw. durch zweizählige Achsen ineinander

¹ G. MENZER, Die Kristallstruktur von Granat. Centralbl. Min. 1925, 344–345; Die Kristallstruktur der Granate. Z. Kristallogr. 69 (1929) 300–396.

übergehen. Die Anordnung der Atome in dieser Achtelzelle sowie die Lage der zweizähligen Achsen zeigt Fig. 1. Die drei Kationen besetzen je einen speziellen Gitterkomplex, der Sauerstoff den allgemeinen. Es liegt^{1,2}

Al in $16a$ $[0\ 0\ 0]$ mit der Punktsymmetrie $3i$
 Ca in $24c$ $[\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4}]$ mit der Punktsymmetrie 222
 Si in $24d$ $[\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4}]$ mit der Punktsymmetrie $\bar{4}$
 O in $96h$ x, y, z mit der Punktsymmetrie 1 .

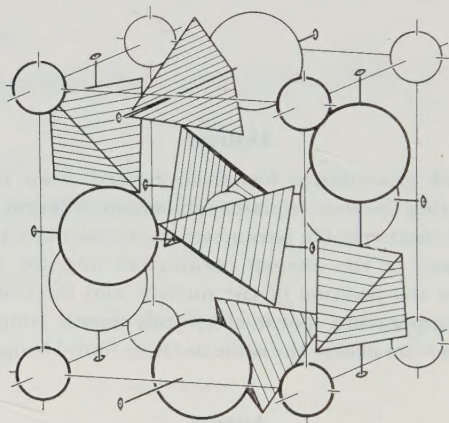


Fig. 1. Achtelzelle des Granats. Al kleine Kreise, Ca große Kreise, Si in der Mitte der Tetraeder (genauer: tetragonalen Bisphenoide). Die Ecken der Bisphenoide sind die Mittelpunkte der Sauerstoffionen

Die Ecken der Bisphenoide im Bild sind die Mittelpunkte der Sauerstoffionen.

G. MENZER fand für die Ortsparameter des Sauerstoffs durch Vergleich gemessener und berechneter Intensitäten von 6 Reflexen einer Pulveraufnahme: $x = -0,04 \pm 0,01$, $y = 0,055 \pm 0,01$, $z = 0,14 \pm 0,015$.

Zur vollständigen Beschreibung der Struktur braucht man außer diesen drei Ortsparametern noch vier isotrope oder 13 ($= 2+3+2+6$ für Al, Ca, Si, O) anisotrope Temperaturparameter; bei den letzteren ist berücksichtigt, daß Atome auf speziellen Plätzen ein speziell orientiertes Schwingungsellipsoid haben (LEVY³).

² International Tables for X-Ray Crystallography, Birmingham, 1959.

³ H. A. LEVY, Symmetry relations among coefficients of the anisotropic temperature factor. Acta Crystallogr. 9 (1956) 679.

1956 entdeckten BERTAUT und FORRAT⁴ sowie GELLER und GILLES⁵ Ferrimagnetismus im Yttrium-Eisen-Granat $\text{Fe}_2\text{Y}_3(\text{FeO}_4)_3$. ABRAHAMS und GELLER⁶ verfeinerten daraufhin die Struktur des Grossulars mit dem Ziel, die Koordinationspolyeder des Sauerstoffes in dem unmagnetischen, natürlichen Granat mit denen des ferrimagnetischen⁵ zu vergleichen. In ihrer Analyse gingen sie davon aus, daß Atome in spezieller Lage nicht zu allen Reflexen beitragen. Wählt man also von allen Reflexen, so argumentieren sie, nur die mit großem Sauerstoff- und kleinem Restanteil aus, so lassen sich die Sauerstoffparameter besonders genau bestimmen. Das sind zuerst die reinen Sauerstoffreflexe mit $(hkl) = (4n, 2n'+1, 2n''+1)$. Außerdem wurden Reflexe mit $(hkl) = (2n, 2n'+1, 2n''+1)$ benutzt, die keinen Al-Anteil haben und zu denen Ca und Si nur mit $8(f_{\text{Ca}}^T - f_{\text{Si}}^T) \cdot \sin \frac{1}{2}\pi h$, mit der Differenz der Streukräfte also, beitragen. Dabei bedeutet f^T das Produkt aus Form- und Temperaturfaktor. Zur Verfeinerung wurde das Programm von SAYRE⁷ benutzt, das nur die Diagonalglieder aus der Matrix der Normalgleichungen verwendet. Die Temperaturparameter für Ca, Si und O erschienen mit $0,77 \pm 0,05$, $0,59 \pm 0,07$ und $1,88 \pm 0,10$ vernünftig, da auch die berechneten Fehler klein waren. Die Ortsparameter des Sauerstoffs sind $x = -0,0386 \pm 0,0005$, $y = 0,0456 \pm 0,0005$, $z = 0,1522 \pm 0,0005$.

GELLER⁸ überprüfte später diese Resultate mit dem Ausgleichsprogramm von BUSING, MARTIN und LEVY⁹, das mit der vollen Matrix arbeitet. Dabei zeigte sich eine starke Kopplung zwischen den Temperaturparametern von Ca und Si, eine Folge der speziellen Wahl der Reflexe, wodurch ja nur

$$f_{\text{Ca}}^T - f_{\text{Si}}^T = f_{\text{Ca}} \cdot e^{-B_{\text{Ca}}(\sin^2 \theta)/\lambda^2} - f_{\text{Si}} \cdot e^{-B_{\text{Si}}(\sin^2 \theta)/\lambda^2}$$

definiert ist. Der Korrelationskoeffizient zwischen B_{Ca} und B_{Si} beträgt 0,99. B_{Ca} und B_{Si} lassen sich zusammen aus diesen Daten nicht bestimmen. GELLER benutzte daraufhin zur Berechnung der O-Parameter nur noch reine Sauerstoffreflexe. Die Ortskoordinaten stimmen praktisch mit denen von ABRAHAMS und GELLER⁶ überein, der Temperaturparameter des Sauerstoffs ist kleiner: $1,10 \pm 0,20$ gegen $1,88 \pm 0,10$.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei vollständige Sätze von Parametern aus Neutronen- und Röntgendaten berechnet und miteinander verglichen. Anlaß zur erneuten Behandlung war die hohe Genauigkeit der Parameter, die man mit der Ausgleichsrechnung bei

⁴ F. BERTAUT et F. FORRAT, Structure des ferrites ferrimagnetiques des terres rares. C. R. Acad. Sci. [Paris] **242** (1956) 382–384.

⁵ S. GELLER and M. A. GILLES, Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare-earth-iron garnets. Acta Crystallogr. **10** (1957) 239.

⁶ S. C. ABRAHAMS and S. GELLER, Refinement of the structure of a grossularite garnet. Acta Crystallogr. **11** (1958) 437–441.

⁷ D. SAYRE, NYXR2, Verfeinerungsprogramm.

⁸ S. GELLER, Parameter interaction in least squares structure refinement. Acta Crystallogr. **14** (1961) 1026–1035.

⁹ W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY, ORFLS, a FORTRAN crystallographic least-squares program ORNL-TM-305.

nicht zu komplizierten Strukturen erreicht, und die Frage, welcher Zusammenhang zwischen diesen kleinen Fehlern und der realen mittleren Struktur besteht. Die Neutronenbeugung erschien als Vergleichsmethode besonders geeignet, da der Formfaktor wegen der Streuung der Neutronen durch die Kernkräfte nicht mit der Ordnungszahl ansteigt wie bei Röntgenstrahlen. Die Formfaktoren des Grossulars sind in Tab. 1 verglichen (unter der Voraussetzung, daß die Ionen die angegebene Wertigkeit haben):

Tabelle 1. Formfaktoren für Röntgenstrahlen und Neutronen

	für Röntgenstrahlen		für Neutronen ^{10,11}
	$\sin \theta/\lambda = 0 \text{ \AA}^{-1}$	$\sin \theta/\lambda = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$	
Al^{3+}	$10 \times r_0$	$5,7 \times r_0$	$0,35 \times 10^{-12} \text{ cm}$
Ca^{2+}	18	8,3	0,49
Si^{4+}	10	6,3	0,42
O^{2-}	10	2,3	0,577

$$r_0 = \frac{e^2}{m c^2} = 2,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^{(12)}.$$

Bei der verwendeten Silberstrahlung ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,561 \text{ \AA}$) entspricht $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ einem Beugungswinkel $2\theta \approx 33^\circ$ (zum Vergleich: der maximale Beugungswinkel für Reflexe der 0. Schicht ist bei Buerger-Aufnahmen $2\theta = 60^\circ$). Für Neutronen hat also der Sauerstoff die größte Streukraft. Dazu kommt noch, daß Neutronen am Kern kugelsymmetrisch gestreut werden ($r_{\text{Kern}} \ll \lambda = 1,08 \text{ \AA}$). Bei der Berechnung des Formfaktors für Röntgenstrahlen ist man dagegen von vornherein zu Annahmen über die Elektronenverteilung und die Wertigkeit gezwungen. Außerdem erschienen die Ergebnisse von ABRAHAMS und GELLER unvollständig, da nur ein Teil der möglichen Information verwendet und nur ein Teil des vollen Parametersatzes bestimmt worden war. Schließlich sollte der Vergleich von Neutronen- und Röntgenergebnissen — die Proben stammen von ein und demselben Kristall — zeigen, ob ein meßbarer Unterschied zwischen dem Kernort und dem Schwerpunkt der Hülle besteht, d.h., ob man die Polarisation, etwa von O^{2-} durch Si^{4+} , mit diesen Mitteln nachweisen kann.

¹⁰ D. J. HUGHES and R. B. SCHWARTZ, Neutron cross sections. Brookhaven National Laboratory, 2. Auflage 1958.

¹¹ G. E. BACON, Neutron diffraction. Oxford, 2. Auflage, 1962.

¹² M. v. LAUE, Röntgenstrahl-Interferenzen. Frankfurt/Main, 3. Aufl., 1960.

II. Experimentelles

1. Dichte, chemische Zusammensetzung, Optik der verwendeten Kristalle

Alle Präparate stammen von einem rosa gefärbten Grossular-Kristall aus Xalostoc, Mexico. Er hatte einen Durchmesser von etwa 1,5 cm und zeigte gut ausgebildete Rhombendodekaeder-Flächen. Für die pyknometrisch bestimmte und die berechnete Dichte ergab sich:

$$\begin{aligned} D_{\text{gem.}} &= 3,506 \pm 0,006 \text{ g/cm}^3 && (\text{bei } 21^\circ \text{C}) \\ D_{\text{ber.}} &= 3,590 && \text{g/cm}^3 \quad (\text{für reinen Grossular}) \end{aligned}$$

Die chemische Analyse¹³ lieferte folgende Zusammensetzung:

	gefunden	$\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$
Al_2O_3	19,89 Gew. %	22,63 Gew. %
CaO	36,37	37,35
SiO_2	40,06	40,02
MgO	1,11	—
Fe_2O_3	2,23	—
MnO	0,18	—
Summe:	99,84	100,0

Außerdem ist nach einer Spektralanalyse¹⁴ etwa 0,01 % Ti vorhanden, während die folgenden Elemente unter 0,01 % liegen: Ba, Cr, Zn, Cu, Pb, Co, As.

Doppelbrechung — geprüft an dem Plättchen für die Röntgenaufnahmen — wurde nicht gefunden.

2. Gitterkonstante

Nach dem Straumanis-Verfahren¹⁵ wurden zwei Pulveraufnahmen angefertigt (Kameradurchmesser 57,7 mm, gefilterte Cu-Strahlung). Die Lage der Linien wurde mit einem Glaslineal und außerdem mit einem registrierenden Photometer bei einer mechanischen Vergrößerung 1:4 bestimmt. Nach der Korrektur der Filmschrumpfung wurden aus den einzelnen Linien Werte für die Gitterkonstante berechnet

¹³ Schiedsanalysen, ausgeführt vom Chemischen Laboratorium Fresenius, Wiesbaden.

¹⁴ Herrn Dr. SCHÖNTAG vom Bayerischen Landeskriminalamt bin ich dafür zu Dank verpflichtet.

¹⁵ M. STRAUMANIS und A. JEVINS, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode, Berlin, 1940.

und gegen $\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}$ aufgetragen^{2,16}. Zur Extrapolation für $\theta \rightarrow 90^\circ$ diente die Ausgleichsrechnung. Das Ergebnis ist ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{CuK}\alpha_2} = 1,54433 \text{ \AA}$):

$$a = 11,855 \pm 0,0014 \text{ \AA}.$$

3. Messungen mit Neutronen

Meßtechnik

Die Präparate sind zwei achteckig geschliffene Säulen von 3 mm Durchmesser und 12 mm Höhe mit [111] bzw. [110] als Säulenachse. Sie wurden mit Laue-Rückstrahlaufnahmen (Röntgenstrahlung) vorjustiert, auf dem Neutronenspektrometer feinjustiert und dann in einer Drehbank vom Goniometerkopf auf den Kristallhalter der Kühlvorrichtung (s.u.) übertragen. Zur Feinjustierung stellt man die Säulenachse horizontal und beobachtet einen Reflex, dessen Normale parallel zur Achse steht (444 bzw. 880), wobei der Kristall um die horizontale Achse gedreht wird. Die Justierung ist auf $\pm 4'$ genau und geht beim Umkitten nicht verloren. Gemessen wurde mit dem von LUTZ¹⁷ gebauten Neutronenspektrometer am Forschungsreaktor München-Garching. Die Wellenlänge betrug bis auf Messungen zur Bestimmung der Extinktion 1,08 Å. Die Linien wurden am Beginn der Messungen auf den starken Reflex 642 als Eichlinie bezogen, später direkt auf den monochromatisierten Strahl. Zu diesem Zweck setzt man das Zählrohr auf $2\theta = 0^\circ$ und blendet mit einem durchbohrten Cd-Fenster einen schmalen Strahl aus.

Der Untergrund „am Ort der Linien“ wurde zum Teil aus dem Untergrund vor und hinter den Linien bestimmt, zum Teil mit verdrehtem Kristall, also — im reziproken Gitter — neben dem Reflex, gemessen. Dazu wurde der Kristall um $\Delta\varphi = 2^\circ 30'$ aus der Reflexionsstellung gedreht und mit dem Zählrohr derselbe 2θ -Bereich abgetastet, in dem vorher der Reflex erschienen war. Durch Kontrollmessungen war sichergestellt, daß dabei nur noch der Untergrund ins Zählrohr gelangt. Andererseits war das Zählrohr (5 cm Durchmesser, 15 cm aktive Länge, BF₃-Füllung) so nahe am Kristall, daß bei einer Fehljustierung um $\Delta\varphi = \pm 30'$ der abgebeugte Strahl immer noch voll ins Zählrohr-

¹⁶ L. ALEXANDER and H. KLUG, X-ray diffraction procedures. New York, 1954.

¹⁷ G. LUTZ, Strukturuntersuchung von Ba(NO₃)₂ mit Neutronenbeugung. Z. Kristallogr. 114 (1960) 232–244.

fenster traf und somit die ungestörte integrale Intensität gemessen wurde. Der wirkliche Sollwert von φ konnte auf $\pm 2'$ eingestellt werden.

Wegen der großen Gitterkonstante ($a = 11,855 \text{ \AA}$) und der verwendeten Wellenlänge $\lambda = 1,08 \text{ \AA}$ liegen die Reflexe im reziproken Gitter sehr dicht. Bei höheren Beugungswinkeln gab es deshalb zunächst Überlappungen, solange der (111)-Reflex von Blei zum Monochromatisieren verwendet wurde. Abhilfe schuf (DACHS¹⁸, STEHR¹⁹) die Erhöhung des Monochromatorwinkels, d.h. bei gleichbleibender

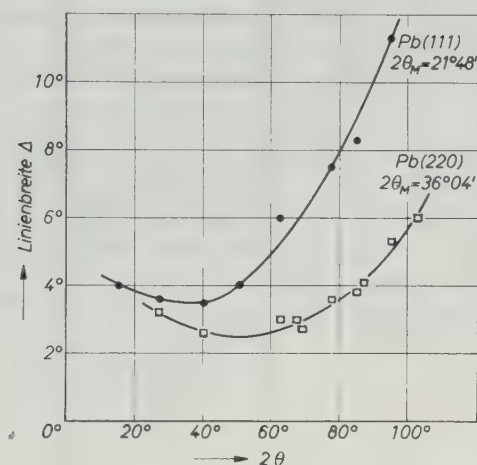


Fig. 2. Gesamtbreite der Linien in Abhängigkeit vom mittleren Beugungswinkel, gemessen für zwei verschiedene Monochromatorwinkel mit einem Blei-Monochromator, $\lambda = 1,08 \text{ \AA}$

Wellenlänge Übergang zu einem Reflex mit kleinerem Netzebenenabstand. Das Ergebnis zeigt Fig. 2. Die gesamte Linienbreite ist für die beiden Monochromatorreflexe 111 und 220 über dem Beugungswinkel 2θ aufgetragen. Die Intensität im monochromatisierten Strahl geht beim Wechsel (111) $\rightarrow$ (220) auf ein Drittel zurück. Für gleichen statistischen Fehler hat man also dreimal solange zu messen. Doch gewinnt man durch die schmäleren Linien einen Faktor 2 und mehr im Winkelbereich, so daß die gesamte Meßzeit für beide Stellungen

¹⁸ H. DACHS, Strahlengang in einem Neutronenspektrometer bei Einkristalluntersuchungen. Z. Kristallogr. **115** (1961) 80–92.

¹⁹ H. STEHR, Das Reflexionsvermögen von Mosaikkristallen im Hinblick auf ihre Verwendung als Monochromatoren in Neutronenbeugungsspektrometern. Z. Kristallogr. **118** (1963) 263–272.

ungefähr gleich ist. Man gewinnt aber auch an Genauigkeit, einmal, weil man nur noch einen geringeren Untergrund von der gemessenen Linie abzuziehen hat, zum anderen, weil sich sehr schwache Linien überhaupt erst messen lassen, wenn sie schmal genug sind und sich so vom Untergrund abheben.

Insgesamt wurden in der 0. und 1. Schicht der [111]-Zone und in der 0. Schicht der [110]-Zone 155 Reflexe bis zu $(\sin \theta)/\lambda = 0,72 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen.

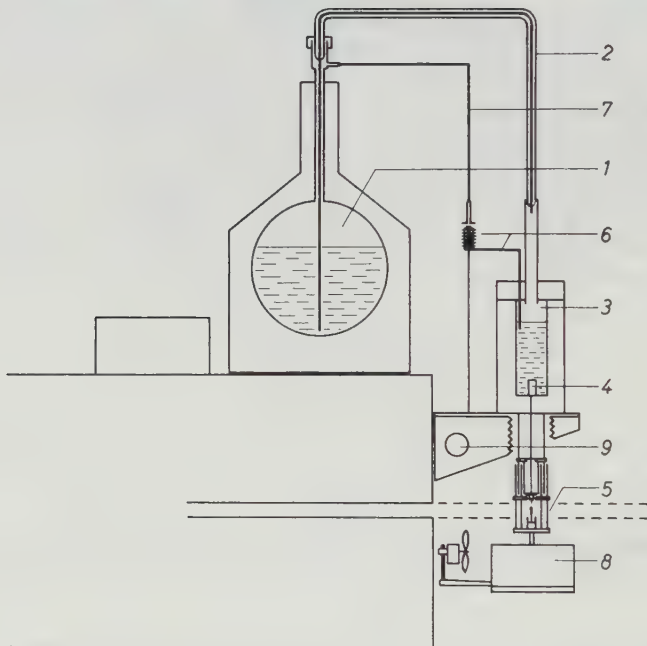


Fig. 3. Kühlvorrichtung am Neutronenspektrometer

Die Schwächung des einfallenden Strahles in der Probe ist sehr klein: gemessen wurde $\mu = 0,26 \text{ cm}^{-1}$, $\mu \cdot r \approx 0,04$. Eine Absorptionskorrektur ist deshalb nicht nötig. Ähnliches gilt für die Extinktion (BACON und PEASE²⁰): zwei verschieden starke Linien, 880 und 10.10.0, wurden bei $\lambda_1 = 0,778 \text{ \AA}$ und $\lambda_2 = 1,08 \text{ \AA}$ gemessen. Das Verhältnis der Intensitäten $I_{10.10.0}/I_{880}$ war in beiden Fällen 1,88; also kein experimenteller Hinweis auf Extinktion.

²⁰ G. E. BACON and R. S. PEASE, A neutron diffraction study of potassium dihydrogen phosphate by Fourier synthesis. Proc. Roy. Soc. [London] A **220** (1953) 397–421.

Kühlvorrichtung

Die 0. Schicht der [111]-Zone wurde auch noch bei 77°K (flüssiger Stickstoff) gemessen: es sollte der Einfluß der Temperatur auf die Temperaturparameter untersucht werden. Ein mechanisches Programmiergerät, das bereits vorhanden war, konnte bei der gewählten Konstruktion für die Kühlvorrichtung (Fig. 3 und 4) weiterverwendet werden.

a) *Wirkungsweise der Kühlvorrichtung.* Der flüssige Stickstoff wird aus dem Vorratsgefäß [(1) in Fig. 3] durch einen vakuumisolierten Heber aus Glas (2) in ein Zwischengefäß (3) befördert, dessen Füllstand automatisch konstant gehalten wird. Aus dem Zwischengefäß tropft das Kühlmittel, geregelt durch ein Nadelventil (4), in gleichmäßigem Strom in die Kühlkammer und auf den Kristall. Zur Isolierung von (3) dienen 8 cm Styropor. (8) ist das erwähnte Programmiergerät, mit dem Handrad (9) kann man das Vorratsgefäß heben und senken.

b) *Füllautomatik*²¹. Ein Temperaturfühler betätigt ein Ventil, das die Abdampfleitung (7) des Vorratsgefäßes verschließt, wenn der Pegel in (3) unter den Sollwert sinkt. Dadurch steigt der Druck im Vorratsgefäß, und es wird Flüssigkeit nachgefüllt. Ist der Sollwert erreicht, so öffnet sich das Ventil in der Abdampfleitung, das Nachfüllen wird unterbrochen. — Der Temperaturfühler besteht aus einem Tombakbalgen und einem Kupferrohr (6), das in das Gefäß (3) taucht. Das System wurde bei Zimmertemperatur und unter Luftdruck mit Stadtgas (etwa 5 cm³) gefüllt. Sobald das Kupferrohr in den flüssigen Stickstoff taucht, friert das im Stadtgas enthaltene Methan (Schmelzpunkt 90°K) aus. Dadurch sinkt der Druck, der Balgen zieht sich zusammen und öffnet die Abdampfleitung.

c) *Kühlkammer* (Fig. 4). In der Kühlkammer befindet sich der Kristall, der, justiert, auf einen Träger aus Aluminium gekittet ist. Dieser Träger wiederum wird in das Verdampfungsgefäß geschraubt, in welchem ein konstanter Pegel von flüssigem Stickstoff gehalten wird. Zur Einstellung dient das Nadelventil [(4) in Fig. 3]. Die Wände der Kühlkammer bestehen aus zwei konzentrischen Zylindern durchsichtiger Folie²² von 40 μ Stärke, so daß man

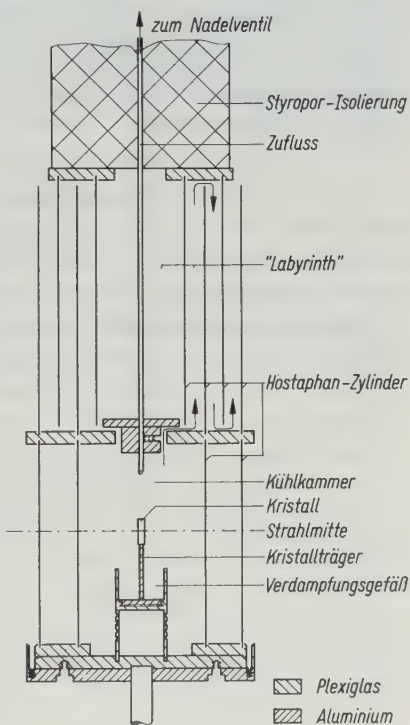


Fig. 4. Kühlkammer

²¹ W. WIEDEMANN, mündliche Mitteilung.

²² Hostaphan der Fa. Kalle.

die Arbeitsweise von außen kontrollieren kann. Über der Kühlkammer sitzen auf einem Zwischenboden aus Plexiglas zwei weitere, oben offene Zylinder, in die von oben her ein analoges System greift. Der kalte Stickstoffdampf wird in dem so gebildeten „Labyrinth“ wechselnd nach oben und unten umgelenkt, wobei er sich erwärmt. Auf diese Weise entsteht eine Drehdurchführung, die ohne Reibung arbeitet, wegen der Gegenströmung thermisch isoliert und das Eindiffundieren von Wasserdampf verhindert. Letzteres ist bei Messungen mit Neutronen besonders wichtig, da ein Wasser- bzw. Eisüberzug an Stellen, die vom Neutronenstrahl getroffen werden und vom Zählrohr aus sichtbar sind, wegen der hohen spin-inkohärenten Streuung am Proton den Untergrund erhöht. Ein kleiner Ventilator verhindert die Kondensation von Wasser an den Außenwänden der Kühlkammer.

4. Messungen mit Röntgenstrahlen

Meßtechnik

Mit einer Buerger-Kamera wurden die 0., 1., 2. und 3. Schicht der [111]-Zone aufgenommen; dabei wurde Pd-gefilterte Silberstrahlung verwendet. Als Präparat diente ein planparalleles Plättchen von 0,12 mm Dicke und 3 mm Durchmesser. Für jede Schicht wurden Aufnahmen mit 5, 20, 80 und (Buerger-)Schwenkaufnahmen mit effektiv 240 Stunden Belichtungszeit hergestellt. Die Schwärzung wurde photometrisch bestimmt. Der Spaltquerschnitt betrug $0,3 \times 0,4 \text{ mm}^2$; über diesen Bereich sind die Reflexe angenähert homogen geschwärzt. Der Untergrund wurde auf dem Kontinuum zu beiden Seiten eines Reflexes und in einem konstanten Abstand vom Schwerpunkt des Reflexes gemessen. Beim Reflex und beim Untergrund wurde der maximale Ausschlag abgelesen. Auf jedem Film war an einer gleichmäßig und nur schwach geschwärzten Stelle ein kleines Quadrat eingeritzt. In Abständen von 20 bis 30 min wurde das Photometer mit diesem Quadrat nachgeeicht. Man kann annehmen, daß sich so das Einbrennen und langzeitige Schwankungen eliminieren ließen, da beim Nacheichen die Änderungen kleiner als etwa 2% des Vollausschlags waren.

Zur Umrechnung der Schwärzung in die Intensität diente eine experimentelle Schwärzungskurve. Nach Berücksichtigung der Lorentz-Polarisations-Korrektur^{23,24} wurden die Strukturfaktoren der vier Schichten mit Hilfe der Ausgleichsrechnung auf eine Skala ge-

²³ Herrn Dr. KLEMENT danke ich für eine Kopie seines Korrektur-Programms.

²⁴ J. WASER, The Lorentz factor for the Buerger precession method. Rev. Sci. Instr. **22** (1951) 563–566.

bracht: Wegen der hohen Symmetrie stehen genügend Paare bzw. Tripel von Reflexen zur Verfügung, die gleichzeitig in verschiedenen Schichten vorkommen.

Da das Präparat eine planparallele Platte ist, deren Normale mit der Zonenachse zusammenfällt, haben alle Reflexe einer Aufnahme den gleichen Absorptionsfaktor. Die Korrektur ist also in den Anschlußfaktoren enthalten.

Die Buerger-Kamera erfaßt nur die 0. Schicht einer Zone ganz. Bei höheren Schichten tritt ein wachsender blinder Fleck auf. Bei der vorliegenden Untersuchung wird dieser Verlust zum Teil wieder durch die hohe Symmetrie kompensiert. Die Maxima von $h^2 + k^2 + l^2$ für die beobachteten Reflexe sind 392, 468, 490, 486 in der 0., 1., 2., 3. Schicht. Für die Extremwerte $R_1^* = 392$ und $R_2^* = 490$ müßte man 354 bzw. 466 unabhängige Reflexe innerhalb einer Kugel mit Radius R_1^* bzw. R_2^* finden. Der blinde Fleck und die Beschränkung auf die Schichten 0 bis 3 bewirken, daß auf den Filmen nur 323 unabhängige Reflexe vorhanden sind. Davon konnten 202 gemessen werden, 131 liegen unter der Nachweisgrenze.

Verbotene Linien, Raumgruppe

Zwei Reflexe wurden gefunden, die nach den Auslöschungsregeln der Raumgruppe $O_h^{10} - Ia3d$ verboten sind: in der 0. Schicht 770 und in der 1. Schicht 4.4.10. Beide Reflexe sind eben noch wahrnehmbar. 770 sitzt in dem starken Kontinuum vor dem starken Reflex 880, und zwar genau an der Stelle, wo der β -Reflex 880 für die Silberstrahlung zu erwarten wäre. Für 4.4.10 ist eine Erklärung als β -Linie nicht möglich.

Zunächst wurde der Reflex 770, der stärkere von beiden, mit dem Neutronenspektrometer gesucht, aber ohne Erfolg. Daraufhin wurde eine Kugel aus Grossular ($r = 0,34$ mm, hergestellt nach BOND²⁵) auf einem Röntgendiffraktometer mit Molybdän- und Kupferstrahlung untersucht. Bei Molybdän fällt $(770)_\alpha$ wieder mit $(880)_\beta$ zusammen. Neben der schon erwähnten Linie 4.4.10 treten aber nun auf einer willkürlich gewählten Geraden des reziproken Gitters noch weitere verbotene Linien auf, die auf den Buerger-Aufnahmen fehlen: 222, 442, 882. Deshalb wurden die verbotenen und drei erlaubte, aber ebenfalls schwache Linien nochmals mit Kupfer-Strahlung gemessen. Gemessene und, bei den erlaubten Linien, berechnete Strukturfaktoren

²⁵ W. L. BOND, Making small spheres. Rev. Sci. Instr. 22 (1951) 344–345.

sind in Tab. 2 aufgeführt. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur sind berücksichtigt. War ein Reflex nicht aufzufinden, so wurde eine obere Schranke für seine Stärke ermittelt. Für die Diffraktometermessungen mit Kupferstrahlung wurde dabei gesetzt:

$$I_{\text{Linie}} < \sigma_{\text{Linie}}^2 = 2 \sigma_{\text{Untergr.}}^2 = 2 \times U,$$

wobei U die Zahl der Impulse innerhalb der erwarteten Linienbreite, $\sigma_{\text{Untergr.}}$ der statistische Fehler ist. Bei den Buerger-Aufnahmen wurde $I_{\text{nicht beob.}} < I_{\text{min, beob.}}$ angenommen.

Tabelle 2. *Amplituden erlaubter und verbotener Reflexe*

hkl	F_{Cu} Diffrakt.	F_{Mo} Diffrakt.	F_{Ag} Buerger-Aufn.	F_{c} berechnet
*222	< 9,9	12,9	< 5,4	—
*442	< 5,9	15,2	< 8,5	—
552	65,3	67,5	66,9	66,4
336	40,0	42,8	< 7,7	38,3**
*882	< 3,2	40,2	< 12,0	—
*4.4.10	3,2	14,9	22,6	—
996	56,1	51,6	59,7	56,1
7.7.10	22,8	22,3	21,7	23,4

* verboten.

** 336 fällt bei den Buerger-Aufnahmen auf starkes Kontinuum.

Die verbotenen Linien zeigen offenbar eine wesentlich stärkere Schwankung als vergleichbare erlaubte (z. B. 7.7.10). So besteht, jedenfalls nach diesen Ergebnissen, kein Grund, zu bezweifeln, daß Grossular die Raumgruppe O_h^{10} hat. Woher die Störlinien kommen, läßt sich nicht leicht angeben. Umwegenregung erscheint wegen der beobachteten Extinktion bei den Röntgenmessungen (siehe III,3) möglich.

III. Berechnung der Parameter

1. Ausgleichsrechnung

Zur Auswertung der Meßdaten wurde die Ausgleichsrechnung benutzt, und zwar in der Form des Verfeinerungsprogramms von BUSING, MARTIN und LEVY⁹. Da einige Begriffe und Größen im folgenden öfter benötigt werden, seien sie hier zusammengestellt. Die Bezeichnung ist weitgehend dieselbe wie bei BUSING⁹ und GELLER⁸.

Es wird die Funktion $\Phi = \sum_H w^H (|F_o^H| - |sF_c^H|)^2$ minimalisiert. Dabei bedeuten: w^H das Gewicht, F_o^H den beobachteten, F_c^H den berechneten Strukturfaktor und s den Eichfaktor.

Aus den Ableitungen $D_j^H = \frac{\partial |sF_c^H|}{\partial p_j}$ (p_j : Parameter j) und den Differenzen $\Delta^H = |F_o^H| - |sF_c^H|$ werden die Normalgleichungen für die Verschiebungen Δp_j gebildet

$$\sum_j a_{ij} \Delta p_j = v_i$$

mit der Matrix

$$a_{ij} = \sum_H w^H D_i^H D_j^H$$

und dem Vektor

$$v_i = \sum_H w^H D_i^H \Delta^H.$$

Durch Inversion der Normalgleichungen gewinnt man die Verschiebungen

$$\Delta p_k = \sum_l b_{kl} v_l \text{ mit } b = a^{-1}.$$

Aus der inversen Matrix b entsteht durch Normierung die Korrelationsmatrix:

$$r_{ik} = \frac{b_{ik}}{(b_{ii} b_{kk})^{1/2}}; \quad |r_{ik}| \leq 1.$$

Die Größe des Korrelationskoeffizienten r_{ik} gibt den Grad der Kopplung zwischen Δp_i und Δp_k an. Für $r = \pm 1$ hat man einen exakten linearen Zusammenhang zwischen den beiden Verschiebungen. In diesem Fall wird die Matrix a singulär.

Ein — trivialer — Fall mit $r = 1$ liegt etwa vor, wenn man bei einem Atom in $[x, x, 0]$ x und y zugleich variiert.

Starke Korrelation kann auftreten, wenn sich nicht-äquivalente Abstandsvektoren im drei-dimensionalen Patterson-Diagramm überdecken⁸.

Ferner kann auch eine einseitige Auswahl von Reflexen, wie sich bei der Verfeinerung des Grossulars^{6,8} zeigte, Korrelation herbeiführen.

Am Ende der Verfeinerung, wenn also $\Delta p_j = 0$ ist, sind die Fehler der Parameter gegeben durch

$$\sigma_j = \sqrt{b_{jj}} \cdot \sqrt{\frac{\Phi}{N-P}} \quad (N, P: \text{Zahl der Reflexe und der Parameter}).$$

Die Glieder der Kovarianzmatrix μ_{ik} ergeben sich dann aus den Fehlern und den Korrelationskoeffizienten

$$\mu_{ik} = r_{ik} \sigma_i \sigma_k = b_{ik} \frac{\Phi}{N-P}.$$

Die beiden, in den Tabellen angegebenen R -Faktoren sind definiert durch

$$R = \frac{\sum_H |F_o^H - sF_c^H|}{\sum_H |F_o^H|}, \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum_H w^H (F_o^H - sF_c^H)^2}{\sum_H w^H (F_o^H)^2}}.$$

2. Neutronendaten²⁶

Die Meßwerte wurden in drei Schritten untersucht. Zunächst wurde berechnet, welche Temperaturparameter und Korrelationskoeffizienten sich bei verschiedenen Gewichtssystemen ergeben. Dann wurden „beste“ Parameter mit experimentellen Gewichten bestimmt. Schließlich wurden die Messungen bei 77°K mit denen bei Zimmertemperatur verglichen.

Als Strukturamplituden dienten die Werte von Tab. 1.

a) Auswertung mit Gewichten $w = \varrho^{-n}$

In Tab. 3 ist eine Reihe von Resultaten zusammengestellt, die aus 87 Reflexen der 0. Schicht der [111]- der und [110]-Zone mit dem Gewichtssystem $w^H = \varrho_H^{-n}$ gewonnen wurden. Dabei ist $\varrho_H = (\sin \theta_H)/\lambda$ die Radialkoordinate im reziproken Gitter, n war 0, 1 und 2. Für $n > 0$ bedeutet das, daß Reflexe bei hohen Winkeln ein schwächeres Gewicht erhalten als solche bei kleinen Winkeln. Das ist natürlich nicht sinnvoll am Ende einer Strukturverfeinerung, da gerade die Reflexe gering bewertet werden, die empfindlich sind gegenüber kleinen Fehlern in den Ortsparametern. Hier jedoch sollte der Einfluß auf Temperaturparameter und Korrelationskoeffizienten zwischen ihnen und den Eichfaktoren (r_{B-B} , r_{s-B}) geklärt werden.

Für eine einfache Modellstruktur (kubisches primitives Gitter, ein Atom in [000]) läßt sich der Korrelationskoeffizient ϱ_{s-B} leicht

²⁶ Über einen Teil der mit Neutronen gewonnenen Ergebnisse wurde auf dem Colloque International de Diffusion et Diffraction Neutroniques (Grenoble, 2.—5. Sept. 1963) vorgetragen [W. PRANDL, Refinement of the garnet structure by neutron diffraction. J. Physique **25** (1964) 440—441].

Tabelle 3. Parameter bei Gewichten $w = q^{-n}$; Neutronendaten

Spalten-Nr.	3A	3B	3C	3D	3E	3F	3G	3H
Anfangsparameter	$B_{Al, Ca, Si} = 0$ $B_0 = 0,5$ xyz aus 6	B aus 3A xyz aus 3A	B aus 3A xyz aus 3B	B aus 3A xyz aus 3B	B aus 3A xyz aus 3A	B aus 3C xyz aus 3B	B aus 3D xyz aus 3B	B aus 3G xyz aus 3G
Gewichte	$w_{exp.}$	$w = 1$	$w = q^{-1}$	$w = q^{-2}$	$w = q^{-2}$	$w = 1$	$w = 1$	$w = 1$
Zonen	[110]	[111]; [110]						
Zahl der Reflexe	44	87						
Φ^1 : Anfang	4892	268,8	63,1	19,5	71,1	79,6	44,0	21,4
Ende	704	53,3	46,5	12,3	10,0	53,8	21,4	17,9
R [%]	7,1	7,1	6,9	6,0	5,6	7,0	5,0	4,5
R_w [%]	7,3	7,6	7,3	6,9	6,3	7,7	4,8	4,4
a_{111}		0,805 $\pm 0,019$	0,810 $\pm 0,016$	0,820 $\pm 0,014$	0,815 $\pm 0,015$	0,810 $\pm 0,012$	0,8228 $\pm 0,0076$	0,796 $\pm 0,011$
a_{110}	0,903 $\pm 0,023$	0,889 $\pm 0,019$	0,897 $\pm 0,014$	0,913 $\pm 0,012$	0,897 $\pm 0,011$	0,896 $\pm 0,010$	0,9161 $\pm 0,0062$	0,884 $\pm 0,011$
Al: B	0,34 $\pm 0,17$	0,22 $\pm 0,13$	0,24 $\pm 0,13$	0,46 $\pm 0,15$	0,42 $\pm 0,14$	0,24	0,46	0,412 $\pm 0,080$
Ca: B	0,29 $\pm 0,17$	0,24 $\pm 0,12$	0,31 $\pm 0,12$	0,61 $\pm 0,15$	0,73 $\pm 0,15$	0,31	0,61	0,399 $\pm 0,074$
Si: B	0,32 $\pm 0,20$	0,19 $\pm 0,14$	0,25 $\pm 0,14$	0,53 $\pm 0,16$	0,20 $\pm 0,16$	0,25	0,53	0,302 $\pm 0,086$
O: x	-0,03846 $\pm 0,00045$	-0,03854 $\pm 0,00028$	-0,03854 ²	-0,03854	-0,03869 $\pm 0,00027$	-0,03855 $\pm 0,00026$	-0,03816 $\pm 0,00016$	-0,03803 $\pm 0,00016$
y	0,04647 $\pm 0,00047$	0,04630 $\pm 0,00032$	0,04630	0,04630	0,04499 $\pm 0,00030$	0,04637 $\pm 0,00029$	0,04567 $\pm 0,00018$	0,04554 $\pm 0,00018$
z	0,15090 $\pm 0,00036$	0,15089 $\pm 0,00026$	0,15089	0,15089	0,15078 $\pm 0,00022$	0,15088 $\pm 0,00025$	0,15142 $\pm 0,00016$	0,15141 $\pm 0,00015$
B	0,59 $\pm 0,10$	0,530 $\pm 0,073$	0,546 $\pm 0,065$	0,509 $\pm 0,065$	0,471 $\pm 0,062$	0,546	0,509	0,376 $\pm 0,042$

¹ Vergleichbar sind nur die Φ -Werte, welche von gleichviel Reflexen und vom gleichen Gewichtschemata stammen.

² Parameter, bei denen kein Fehler angegeben ist, wurden nicht variiert.

ausrechnen. Man findet, unter der Annahme, daß dreidimensionale Daten beliebig hoher Ordnung vorliegen, für das Gewicht $w = q^{-n}$

$$n = \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 2 \\ r_{s-B} & 0,775 & 0,707 \quad 0,578 \end{array}$$

Bei der Berechnung wurden die Summen über die Gitterpunkte durch Integrale ersetzt. r_{s-B} nimmt also ab, wenn „hohe“ Reflexe schwächer gewichtet werden. Für eine wirkliche Struktur konnte man ähnliches erwarten.

Die Werte in Tab. 3 entstanden so: Mit experimentellen Gewichten wurden aus der 0. Schicht der [110]-Zone aus 44 Reflexen erste Parameter errechnet (Spalte 3A). In Spalte 3B wurden diese mit 87 Reflexen aus $[111]_0$ ²⁷ und $[110]_0$ mit $w = 1$ verfeinert. Im nächsten Schritt mit Gewichten $w = q^{-1}$ und $w = q^{-2}$ blieben die Ortsparameter des Sauerstoffs fest (Spalten 3C, 3D). Anschließend wurden die so gewonnenen Temperaturparameter fixiert, die Ortsparameter mit $w = 1$ variiert (Spalten 3F, 3G). In 3G zeigte sich überraschend, daß die in 3D, d.h. mit $w = q^{-2}$ errechneten Temperaturparameter,

²⁷ $[111]_0$: Nullte Schicht der [111]-Zone.

zu einem tieferen Minimum der Funktion Φ führten, als es in 3B erreicht worden war: Φ sinkt von 53,3 weiter auf 21,4. In 3H wurden nochmals alle Parameter — von 3G beginnend — variiert, wobei Φ erneut, auf 17,9, abnimmt. Die von 3B nach 3H verbesserte Verfeinerung drückt sich natürlich auch in den R -Werten aus, jedoch wesentlich schwächer, da in sie nur eine Größe proportional $\sqrt{\Phi}$ eingeht. Von 3B bis 3H wurden dieselben Meßwerte benutzt und jedesmal hatte der Verfeinerungsprozeß konvergiert, d.h. es war $(\Delta p_j)_{\text{Ende}} = 0$. Also, obwohl das System ungefähr zehnfach überbestimmt ist (9 Parameter, 87 Reflexe), blieb die Rechnung zunächst an einem Nebenminimum hängen.

Die Parameter ändern sich, abgesehen von den Eichfaktoren, zwischen 3B und 3H etwa um das Ein- bis Zweifache ihres Fehlers in 3B. Die Fehler sind in 3H auf 58% der Fehler in 3B zurückgegangen. Andererseits ist dies auch die Änderung von $\sqrt{\Phi}$. Daraus kann man im Zusammenhang mit der Formel für die Fehler (siehe III.1) schließen, daß sich die Matrix der Normalgleichungen nicht geändert hat. Das zeigt auch ein Vergleich der Korrelationsmatrizen von 3B und 3H: Die einzelnen Glieder blieben nahezu konstant. Das ist auch zu erwarten: Das Modell in 3B ist nahezu richtig. In der Matrix der Normalgleichungen a (und damit in der Inversen b) ändern sich die einzelnen Glieder bei einer Veränderung des Parametervektors von $\mathbf{p}_0$ auf $\mathbf{p}_0 + \Delta \mathbf{p}_0$ so:

$$\begin{aligned} a_{ik}(\mathbf{p}_0) &= \sum_H w^H D_i^H D_k^H \rightarrow a_{ik}(\mathbf{p}_0 + \Delta \mathbf{p}_0) \\ &= \sum_H \left\{ w^H \left(D_i^H(\mathbf{p}_0) + \sum_r \frac{\partial D_i^H}{\partial p_r} \Delta p_r \right) \left(D_k^H(\mathbf{p}_0) + \sum_s \frac{\partial D_k^H}{\partial p_s} \Delta p_s \right) \right\} \\ &\approx a_{ik}(\mathbf{p}_0) + \sum_H \sum_r w^H (D_i^H D_{kr}^H + D_k^H D_{ir}^H) \Delta p_r \end{aligned}$$

(D_i^H erste partielle Ableitung, D_{ir}^H zweite partielle Ableitung). Die Doppelsumme rechts ist klein gegen $a_{ik}(\mathbf{p}_0)$, weil die einzelnen Glieder im allgemeinen wechselndes Vorzeichen haben.

Für den vollen Satz der Neutronendaten (155 Reflexe) wurden die Rechnungen, wie oben beschrieben, wiederholt. Der Exponent in der Gewichtsfunktion $w = \varrho^{-n}$ lief dabei von 0 bis 3. Als Ausgangswerte wurden die Parameter von 3H verwendet. In diesem Fall konnte jedoch kein tieferes Minimum von Φ gefunden werden. Offenbar waren die Werte von 3H schon nahe genug am wirklichen Minimum.

In den Figuren 5 und 6 sind die Korrelationskoeffizienten, in Fig. 7 die Temperaturparameter dargestellt. Wie nach den Rechnungen für das Modell zu erwarten war, nimmt r_{s-B} für steigendes n ab. Ein Vergleich der oberen und unteren Reihe von Fig. 7 zeigt:

- Die Erweiterung des Datensatzes um die erste Schicht der [111]-Zone macht die Temperaturparameter „stabiler“ gegenüber dem Gewichtssystem.
- Der gut definierte Sauerstoffparameter B_O ist stabiler als B_{Al} , B_{Ca} und B_{Si} : Sauerstoff trägt zu allen Reflexen bei, die Metallionen nur zu bestimmten Gruppen.

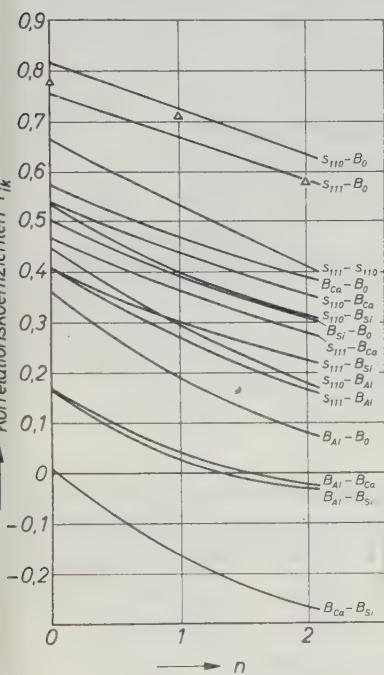


Fig. 5

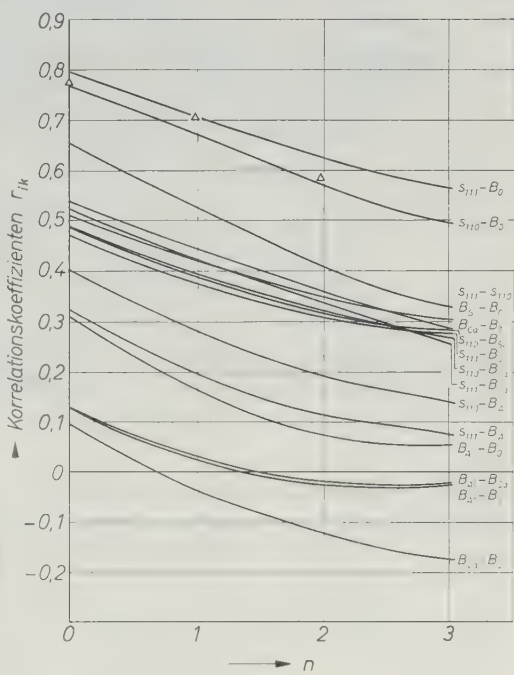


Fig. 6

Fig. 5. Abhängigkeit der r_{ik} vom Exponenten n im Gewichtsschema $w = q^{-n}$, $q = (\sin \theta)/\lambda$. 87 Reflexe der Zonen [110]₀, [111]₀. Δ : Werte für das Modell

Fig. 6. Abhängigkeit der r_{ik} vom Exponenten n im Gewichtsschema $w = q^{-n}$, $q = (\sin \theta)/\lambda$. 155 Reflexe der Zonen [110]₀, [111]₀, [111]₁. Δ : Werte für das Modell

In 3E wurden auch noch die Ortsparameter bei $w = q^{-2}$ variiert. Mit Ausnahme der y -Koordinaten sind die Verschiebungen klein. Der y -Wert von 3B weicht aber auch am stärksten vom „Bestwert“ in 3H ab.

b) Extinktion, anisotrope Temperaturparameter, experimentelle Gewichte

Am Verhalten der starken Reflexe wurde nochmals rechnerisch geprüft, ob Extinktion vorliegt. Zu diesem Zweck erhielten alle Reflexe mit $F \geq 14 = \frac{1}{2} \cdot F_{\max}$ das Gewicht $w = 0$, die übrigen $w = 1$. Extinktion müßte sich dann in der Weise bemerkbar machen, daß bei den starken Reflexen die gemessenen Werte kleiner sind als die berechneten, d.h. $|F_o| - |sF_c| < 0$. Eine schwache Andeutung

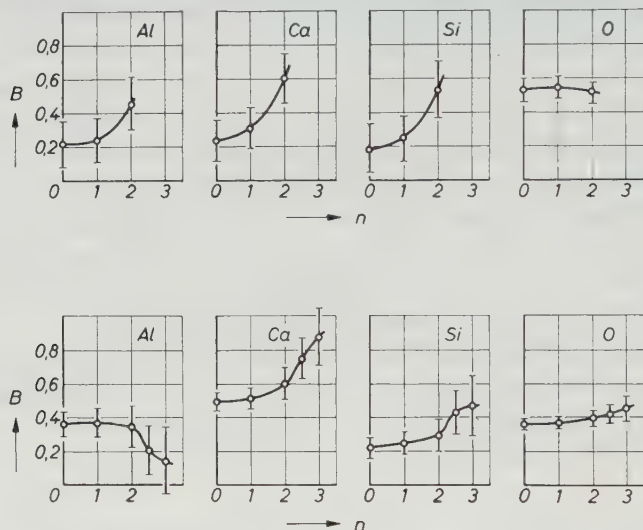


Fig. 7. Temperaturfaktoren als Funktion des Exponenten n in der Gewichtsfunktion $w = e^{-n}$, $e = (\sin \theta)/\lambda$. Oben: 87 Reflexe der Zonen $[111]_0$, $[110]_0$. Unten: 155 Reflexe der Zonen $[111]_0$, $[111]_1$, $[110]_0$.

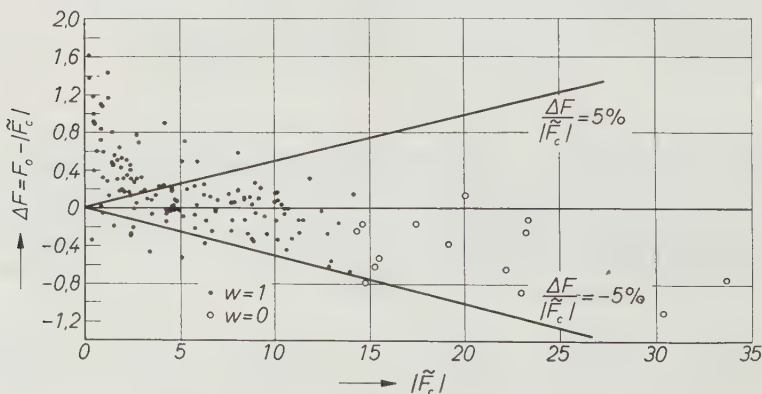


Fig. 8. ΔF bei Neutronenmessungen

dafür ist vorhanden (Fig. 8). Jedoch unterscheiden sich die unter dieser Annahme errechneten Parameter praktisch nicht von solchen, die aus dem ganzen Datensatz bestimmt wurden (Spalte 4A und 4B der Tab. 4). — Viel stärker machte sich der Effekt bei den Röntgenwerten bemerkbar.

Am Ende der Verfeinerung mit Einheitsgewichten wurden anisotrope Temperaturparameter β_{ik} bestimmt (Tab. 4C). Dabei waren die Ortsparemeter fest. In Tab. 4 sind links die Einschränkungen angegeben, denen die β_{ik} der einzelnen Ionen aus Symmetriegründen unterworfen sind³. Der Unterschied in der Größe der B und der β_{ik} kommt durch folgende Definition zustande:

$$B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = B \cdot \frac{h^2 + k^2 + l^2}{4a^2} =: \beta \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \rightarrow \sum_{i,k} \beta_{ik} h_i h_k.$$

Tabelle 4. Parameter bei $w = 1$ und $w = 1/\sigma^2_{\text{exp}}$; Neutronendaten

Spalten-Nr.	4A	4B	4C	4D	4E
Anfangsparameter		aus 4A	aus 4A	aus 4B	aus 4D
Gewicht	$w = 1$	$F \leq 14 \quad w = 1$ $F > 14 \quad w = 0$	$w = 1$	w_{exp}	w_{exp}
Zonen	[111] ₀₊₁ , [110] ₀				
Zahl der Reflexe	155				
Φ Anfang	33,3	32,8	33,08	10880	3760
Ende	32,8	30,0	30,33	3760	2979
R [%]	4,8	4,9	4,7	5,4	5,1
R_w [%]	5,2	7,0	5,0	3,8	3,4
β_{111}	0,800	0,807 $\pm 0,010$	0,7980 $\pm 0,0077$	0,7944 $\pm 0,0051$	0,7945 $\pm 0,0050$
β_{110}	0,880	0,896 $\pm 0,014$	0,8837 $\pm 0,0083$	0,8928 $\pm 0,0054$	0,8885 $\pm 0,0055$
Al: B bzw. β_{11}	0,393 $\pm 0,069$	0,363 $\pm 0,082$	0,0006984 ¹	0,310 $\pm 0,069$	0,00057 $\pm 0,00012$
$\beta_{22} = \beta_{11}$			0,0006984		0,00057 $\pm 0,00012$
$\beta_{33} = \beta_{11}$			0,0006984		0,00057 $\pm 0,00012$
β_{12}			0		-0,00021 $\pm 0,00013$
$\beta_{13} = \beta_{12}$			0		-0,00021 $\pm 0,00013$
$\beta_{23} = \beta_{12}$			0		-0,00021 $\pm 0,00013$
Ca: B bzw. β_{11}	0,523 $\pm 0,046$	0,540 $\pm 0,057$	0,00090 $\pm 0,00021$	0,557 $\pm 0,046$	0,00082 $\pm 0,00021$
β_{22}			0,00094 $\pm 0,00015$		0,00069 $\pm 0,00015$
$\beta_{33} = \beta_{22}$			0,00094 $\pm 0,00015$		0,00069 $\pm 0,00015$
$\beta_{12} = 0$			0		0
$\beta_{13} = 0$			0		0
β_{23}			0,00036 $\pm 0,00017$		0,00067 $\pm 0,00015$
Si: B bzw. β_{11}	0,251 $\pm 0,050$	0,263 $\pm 0,061$	0,00046 $\pm 0,00023$	0,184 $\pm 0,047$	0,00051 $\pm 0,00023$
β_{22}			0,00037 $\pm 0,00016$		0,00056 $\pm 0,00017$
$\beta_{33} = \beta_{22}$			0,00037 $\pm 0,00016$		0,00056 $\pm 0,00017$
$\beta_{12} = 0$			0		0
$\beta_{13} = 0$			0		0
$\beta_{23} = 0$			0		0
O: x	-0,03822 $\pm 0,00011$	-0,03826 $\pm 0,00012$	-0,03822	-0,038405 $\pm 0,000096$	-0,038405
y	0,04548 $\pm 0,00012$	0,04552 $\pm 0,00013$	0,04548	0,045655 $\pm 0,000115$	0,045655
z	0,15156 $\pm 0,00012$	0,15157 $\pm 0,00013$	0,15156	0,151131 $\pm 0,000097$	0,151131
B bzw. β_{11}	0,370 $\pm 0,017$	0,360 $\pm 0,042$	0,00086 $\pm 0,00012$	0,328 $\pm 0,024$	0,00060 $\pm 0,00014$
β_{22}			0,00059 $\pm 0,00012$		0,00046 $\pm 0,00010$
β_{33}			0,00045 $\pm 0,00009$		0,00064 $\pm 0,00011$
β_{12}			0,00003 $\pm 0,00006$		0,00009 $\pm 0,00005$
β_{13}			-0,00005 $\pm 0,00006$		-0,00015 $\pm 0,00006$
β_{23}			-0,000004 $\pm 0,00006$		0,000008 $\pm 0,00006$

¹ Der Temperaturfaktor von Al wurde nicht variiert. Es wurden nur die dem isotropen Temperaturfaktor entsprechenden Diagonalglieder β_{11} verwendet.

Schließlich wurde noch mit experimentellen Gewichten gearbeitet. Nach der Theorie der Ausgleichsrechnung²⁸ ergeben sich die „besten“ Parameter im Sinne der Statistik, wenn jeder Reflex mit dem „experimentellen“ Gewicht $w = 1/\sigma^2$ eingegeben wird. Dabei ist σ der Fehler des gemittelten Strukturfaktors $\bar{F}_0$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (F_{0j} - \bar{F}_0)^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{[vv]}{n(n-1)}} \quad (n \text{ Zahl der Messungen pro Reflex}).$$

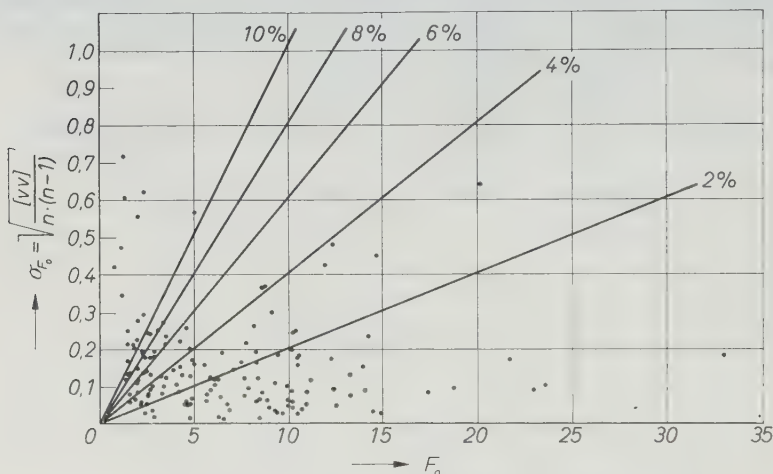


Fig. 9. Fehler der Neutronenmessungen

Eine andere Möglichkeit der Fehlerabschätzung liegt im $1/\sqrt{N}$ -Gesetz, wobei N die Zahl der gemessenen Impulse ist. Jedoch gehen in diesen Ansatz nur die statistischen Zählfehler ein, während man in Wirklichkeit auch mit Einstellfehlern, Schwankungen der Reflexgüte bei symmetrisch äquivalenten Reflexen, Schwankungen in der Stabilität des Reaktors und der Elektronik und Eichfehlern rechnen muß.

Die so berechneten Fehler (Fig. 9) zeigen als allgemeine Tendenz, daß schwache Reflexe ungenau ($\frac{\Delta F}{F} > 10\%$), starke zunehmend genauer gemessen waren. Ein Fehlergesetz läßt sich aber aus der Darstellung deshalb nicht entnehmen, weil die Zahl n sowohl durch die Symmetrie als auch dadurch gegeben war, daß das Neutronenspektrometer beim Programmieren optimal ausgenutzt werden sollte; n schwankt zwischen 4 und 13.

²⁸ J. W. LINNIK, Die Methode der kleinsten Quadrate in moderner Darstellung. Berlin, 1961.

Tabelle 5. Neutronendaten (Zimmertemperatur)

h k l	F_o	$ aF_c $	σ	h k l	F_o	$ aF_c $	σ	h k l	F_o	$ aF_c $	σ	h k l	F_o	$ aF_c $	σ
[111]-Zone, 0. Schicht				10 5 5	0,83	1,43	0,27	13 9 2	2,73	2,44	0,29	12 0 0	12,00	12,93	0,43
				11 6 5	1,53	1,50	0,25	11 11 2	3,43	3,37	0,10	16 0 0	4,82	3,73	0,20
				12 7 5	0	0,47	*0,50	5 4 3	4,78	4,73	0,06	2 2 0	2,31	1,59	0,14
2 2 0	2,60	1,42	0,09	13 8 5	14,10	14,19	0,09	9 4 3	6,27	6,26	0,12	4 4 0	10,26	10,21	0,09
4 4 0	9,26	9,13	0,30	12 6 6	9,30	9,27	0,11	6 5 3	9,49	9,08	0,19	6 6 0	2,33	2,17	0,20
6 6 0	2,05	1,94	0,15	13 7 6	1,81	0,52	0,22	10 5 3	4,95	4,92	0,07	8 8 0	21,72	22,41	0,17
8 8 0	20,27	20,04	0,64	[111]-Zone, 1. Schicht				7 6 3	1,38	0,42	0,12	10 10 0	33,02	34,20	0,18
10 10 0	29,27	30,58	0,91					11 6 3	13,27	13,69	0,08	2 1 1	2,88	2,43	0,04
2 1 1	2,55	2,17	0,06	4 2 0	10,17	10,51	0,05	8 7 3	10,60	10,68	0,19	6 1 1	17,38	17,56	0,09
3 2 1	2,18	1,60	0,06	6 4 0	14,00	14,64	0,15	12 7 3	8,27	8,48	0,19	10 1 1	8,89	8,59	0,07
4 3 1	9,99	9,98	0,07	8 6 0	1,38	0,29	0,61	9 8 3	4,47	4,12	0,06	14 1 1	6,42	6,56	0,07
5 4 1	1,30	0,93	0,10	10 8 0	1,86	1,53	0,21	13 8 3	8,73	8,39	0,37	4 2 2	3,49	2,63	0,13
6 5 1	2,69	2,61	0,18	12 10 0	7,96	8,08	0,10	10 9 3	3,11	2,63	0,23	8 2 2	6,36	6,16	0,02
7 6 1	10,52	10,50	0,03	5 2 1	8,28	8,33	0,06	14 9 3	3,52	2,77	0,24	12 2 2	23,03	22,79	0,09
8 7 1	1,90	1,67	0,07	4 3 1	9,99	9,98	0,05	11 10 3	5,60	5,32	0,11	16 2 2	6,91	6,81	0,28
9 8 1	7,80	7,73	0,22	6 3 1	4,38	4,29	0,13	7 5 4	9,41	9,32	0,03	3 3 2	12,47	12,45	0,05
10 9 1	1,67	1,01	0,14	5 4 1	1,57	0,93	0,08	11 5 4	1,28	1,39	0,72	5 5 2	6,57	6,54	0,02
11 10 1	0,83	1,60	0,42	7 4 1	8,99	8,74	0,05	8 6 4	8,58	8,97	0,09	7 7 2	8,52	8,76	0,07
12 11 1	4,19	4,34	0,09	6 5 1	2,51	2,61	0,15	12 6 4	1,98	1,88	0,23	9 9 2	4,72	4,63	0,05
4 2 2	2,84	2,35	0,11	8 5 1	10,22	10,05	0,06	9 7 4	5,09	5,18	0,16	11 11 2	4,13	3,77	0,11
5 3 2	9,32	9,53	0,03	7 6 1	10,52	10,50	0,16	13 7 4	2,60	1,27	0,25	6 3 3	2,89	2,55	0,02
6 4 2	14,71	15,07	0,45	9 6 1	4,30	4,44	0,16	10 8 4	12,46	13,20	0,09	10 3 3	1,52	0,11	0,14
7 5 2	6,91	6,99	0,42	10 7 1	4,87	4,61	0,18	14 8 4	10,50	10,62	0,18	14 3 3	0,92	0,92	0,01
8 6 2	5,92	6,27	0,13	9 8 1	7,49	7,73	0,17	11 9 4	6,52	6,28	0,19	4 4 4	22,10	22,89	0,06
9 7 2	2,31	1,87	0,19	11 8 1	7,67	7,74	0,08	12 10 4	1,49	0,40	0,22	8 4 4	6,13	6,02	0,12
10 8 2	1,18	0,41	0,35	10 9 1	1,55	1,01	0,17	9 6 5	2,01	1,64	0,12	12 4 4	1,63	0,40	0,06
11 9 2	2,35	2,61	0,30	12 9 1	4,57	4,93	0,26	13 6 5	7,08	6,72	0,15	6 6 4	10,69	10,60	0,04
12 10 2	12,25	12,13	0,27	11 10 1	2,00	1,60	0,28	10 7 5	2,99	2,94	0,20	8 8 4	5,97	5,75	0,09
6 3 3	2,54	2,28	0,08	13 10 1	3,89	3,73	0,15	14 7 5	2,15	2,16	0,56	10 10 4	14,32	14,20	0,24
7 4 3	4,67	4,53	0,06	12 11 1	4,29	4,34	0,23	11 8 5	8,85	9,08	0,37	6 5 5	2,07	1,89	0,11
8 5 3	14,96	15,02	0,03	3 3 2	11,13	11,13	0,06	12 9 5	2,45	2,42	0,04	10 5 5	2,01	1,59	0,08
9 6 3	5,59	5,86	0,16	7 3 2	4,78	4,49	0,13	13 10 5	5,10	3,81	0,51	14 5 5	3,55	3,07	0,22
10 7 3	1,25	0,21	0,50	8 4 2	9,69	9,56	0,03	11 7 6	3,44	3,49	0,28	8 6 6	2,45	1,73	0,63
11 8 3	6,77	6,02	0,05	5 5 2	5,70	5,85	0,08	12 8 6	11,32	11,24	0,12	12 6 6	10,20	10,36	0,20
12 9 3	2,77	2,97	0,14	9 5 2	3,30	2,93	0,13	13 9 6	2,43	1,83	0,18	7 7 6	10,43	10,83	0,25
8 4 4	5,74	5,38	0,06	10 6 2	2,96	3,37	0,18	13 8 7	8,49	8,45	0,02	9 9 6	18,87	18,52	0,09
9 5 4	3,32	2,98	0,09	7 7 2	7,72	7,83	0,12	[110]-Zone, 0. Schicht				10 7 7	2,75	2,77	0,10
10 6 4	4,84	4,85	0,02	11 7 2	4,95	5,16	0,20					8 8 8	23,66	23,73	0,11
11 7 4	12,27	12,80	0,18	12 8 2	10,32	9,93	0,25					12 8 8	13,35	14,45	0,13
12 8 4	8,47	9,01	0,12	9 9 2	4,24	4,14	0,15	4 0 0	14,55	14,42	0,04	10 10 8	9,87	10,50	0,10
13 9 4	2,60	2,94	0,08					8 0 0	11,01	11,31	0,09	10 9 9	8,30	8,35	0,17

* geschätzt

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tab. 4D und 4E angegeben. Der Vergleich der Ergebnisse erfolgt in Teil IV.

Tab. 5 enthält gemessene und nach Tab. 4E berechnete Struktur-faktoren.

c) Messungen bei 77°K

Die in (III. 2 a) beschriebenen Rechnungen hatten für einen Datensatz bei gleichem Gewicht Temperaturfaktoren ergeben, die sich etwa um einen Faktor 2 unterschieden (Tab. 3B und 3H). Ferner hatte GELLER⁸ aus reinen Sauerstoffreflexen (mit Kupferstrahlung) $B_0 = 1,10 \pm 0,20$ errechnet, während aus den Neutronendaten je nach Gewicht $B_0 = 0,360 \pm 0,042$ bzw. $0,328 \pm 0,024$ (Tab. 4B, 4D) folgt.

ist. Nur B_{Ca} und B_{O} werden, wie man erwartet, bei 77°K kleiner, doch kann, wegen der Größe der Fehler, eine statistische Schwankung nicht ausgeschlossen werden. Der Unterschied zwischen dem Gellerschen Wert für B_{O} und dem der Neutronenmessungen klärte sich später beim Vergleich der Röntgenintensitäten (siehe IV, 2).

Tab. 7 enthält gemessene und berechnete Strukturfaktoren.

3. Röntgendaten

Bei der Auswertung wurden die Formfaktoren folgender Autoren verwendet:

Al^{3+} : VEENENDAAL, MACGILLAVRY, STAM, POTTERS, RÖMGENS²⁹

Ca^{2+} : FREEMAN³⁰

Si^{4+} : BERGHUIS, HAANAPEL, POTTERS, LOOPSTRA, MACGILLAVRY, VEENENDAAL³¹

O^{2-} : SUZUKI³².

Wie bei den Neutronendaten wurden die Messungen auch hier mit Einheits- und mit experimentellen Gewichten verfeinert. Aus zwei Gründen war es jedoch nicht möglich, ein Daten- und Gewichtssystem ohne Willkür anzugeben:

1. Von den 323 möglichen unabhängigen Reflexen lagen 131 unter der Nachweisgrenze. Sie bei der Verfeinerung wegzulassen erschien nicht statthaft. Diese Reflexe wurden deshalb mit der halben Intensität des schwächsten gemessenen Reflexes eingesetzt. Damit ergab sich dann

$$I_{\text{nicht-beobachtet}} = \frac{1}{2} I_{\text{min}} \rightarrow F_{\text{nicht-beobachtet}} \approx 12.$$

2. Schon am Anfang der Verfeinerung zeigte sich Extinktion bei den starken Reflexen. Sie mußten mit $w = 0$ eingeführt werden.

²⁹ A. L. VEENENDAAL, C. H. MACGILLAVRY, B. STAM, M. L. POTTERS and M. J. H. RÖMGENS, X-ray scattering factors of Al^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe , Zr^{4+} , Au^{+} and U^{6+} . *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 242–245.

³⁰ A. J. FREEMAN, Atomic scattering factors for spherical and aspherical charge distributions. *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 261–271.

³¹ J. BERGHUIS, IJ. M. HAANAPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C. H. MACGILLAVRY and A. L. VEENENDAAL, New calculations of atomic scattering factors. *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 478–483.

³² T. SUZUKI, Atomic scattering factor for O^{2-} . *Acta Crystallogr.* **13** (1960) 279.

Zunächst wurden alle Reflexe mit Einheitsgewichten gerechnet. Nach zwei Iterationen waren die Temperaturparameter von Al, Si und O von anfänglich 0,3 auf $\approx 0,05$ gefallen. Daraufhin erhielten alle Reflexe mit $F_o > 150$ ($\approx \frac{1}{2} F_{o, \max}$) das Gewicht 0. Damit ergaben sich Temperaturparameter von etwa 0,3. Bei allen starken Reflexen war $|F_o| - |sF_c| < 0$, was auf Extinktion hinweist. Versuchsweise

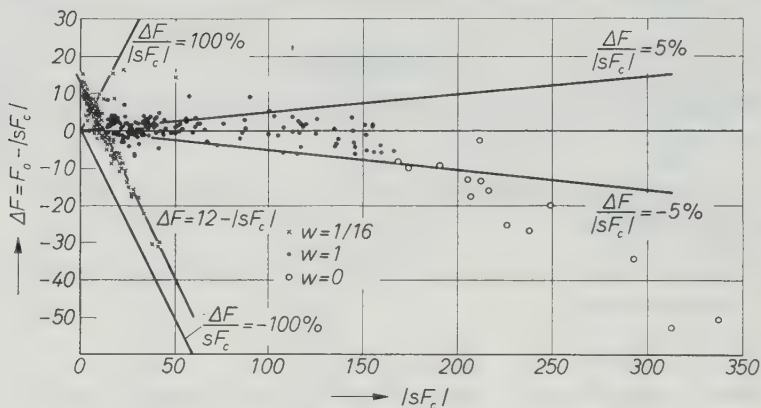


Fig. 10a

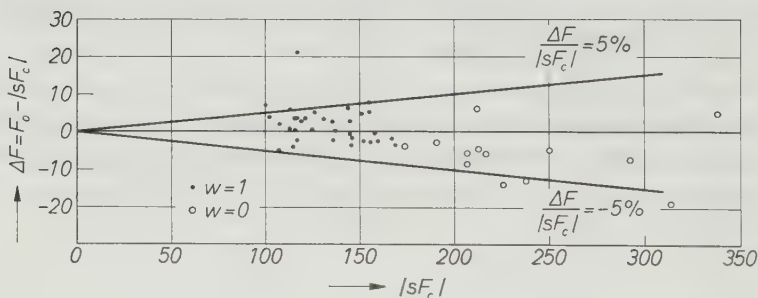


Fig. 10b

Fig. 10. ΔF (a) vor und (b) nach der Korrektur für Extinktion

wurde für alle $F > 100$ die Extinktionskorrektur nach VAND³³ berechnet. Fig. 10a zeigt die unkorrigierten, Fig. 10b die korrigierten Differenzen $\Delta F = |F_o| - |sF_c|$; die ΔF sind im zweiten Fall annähernd symmetrisch zur Nulllinie. Zur Berechnung von Parametern wurden die korrigierten Strukturaktoren nicht verwendet.

³³ V. VAND, Methods for the correction of x-ray intensities for primary and secondary extinction in crystal structure analysis. Journ. Appl. Physics 26 (1955) 1191–1194.

Ferner hatte sich gezeigt, daß die geschätzten Strukturfaktoren der nicht-beobachteten Reflexe mit den berechneten schlecht übereinstimmen. Sie erhielten das Gewicht $\frac{1}{16}$. In Fig. 10a ist dies bereits berücksichtigt. Man erkennt deutlich, wie sich die Annahme $F_{\text{nicht-beobachtet}} \approx 12$ auswirkt: die Punkte liegen auf der Geraden $\Delta F = 12 - |sF_c|$.

Mit diesen modifizierten Einheitsgewichten

$w = \frac{1}{16}$ für nicht gemessene Reflexe,

$w = 0$ für $F_o > 150$,

$w = 1$ für die übrigen Reflexe

wurden die Parameter in Tab. 8, Spalte 8A, berechnet. Die nur mäßige Verbesserung von Φ , von 2487 am Beginn auf 2401 am Ende, kommt daher, daß in den vorhergehenden Rechnungen schon ziemlich genaue

Tabelle 8. Parameter bei $w = 1$ und $w = 1/\sigma^2$ aus Röntgendaten

Spalten-Nr.	8A	8B	8C	8D	8E
Anfangsparameter	s. Text	aus 8A	aus 8A	aus 8A	aus 8C
Gewicht	$w = 1$	$w = 1$	$w_{\text{exp.}}$	$w_{\text{exp.}}$	$w_{\text{exp.}}$
Zonen	[111] ₀₋₃				
Zahl der Reflexe	323	323	407, davon 323 unabhängige	103, davon 95 unabhängige; nur Reflexe an Sauerstoff	407, davon 323 unabhängige
♣ Anfang	2487	2401	3676	759	3423
Ende	2401	2162	3423	657	2960
R [%]	12,5	12,1	13,1	13,9	12,9
R_w [%]	5,4	5,2	6,1	6,1	5,7
s	0,9228 $\pm 0,0062$	0,9221 $\pm 0,0060$	0,9250 $\pm 0,0053$	0,9198 $\pm 0,0085$	0,9265 $\pm 0,0050$
Al: B bzw. β_{11}	0,258 $\pm 0,025$	0,000459 $\pm 0,000043$	0,203 $\pm 0,026$		0,000375 $\pm 0,000045$
$\beta_{22}^{0-0,11}$		0,000459 $\pm 0,000043$			0,000375 $\pm 0,000045$
$\beta_{33}^{0-0,11}$		0,000459 $\pm 0,000043$			0,000375 $\pm 0,000045$
β_{12}		-0,000020 $\pm 0,000042$			-0,000129 $\pm 0,000035$
$\beta_{13}^{0-0,12}$		-0,000020 $\pm 0,000042$			-0,000129 $\pm 0,000035$
$\beta_{23}^{0-0,12}$		-0,000020 $\pm 0,000042$			-0,000129 $\pm 0,000035$
Ca: B bzw. β_{11}	0,280 $\pm 0,016$	0,000376 $\pm 0,000059$	0,263 $\pm 0,016$		0,000357 $\pm 0,000065$
β_{22}		0,000567 $\pm 0,000037$			0,000569 $\pm 0,000041$
$\beta_{33}^{0-0,22}$		0,000567 $\pm 0,000037$			0,000569 $\pm 0,000041$
β_{12}^{0-0}		0			0
β_{13}^{0-0}		0			0
β_{23}		0,000174 $\pm 0,000034$			0,000166 $\pm 0,000031$
Si: B bzw. β_{11}	0,263 $\pm 0,021$	0,000341 $\pm 0,000089$	0,235 $\pm 0,022$		0,000344 $\pm 0,000099$
β_{22}		0,000500 $\pm 0,000052$			0,000416 $\pm 0,000057$
$\beta_{33}^{0-0,22}$		0,000500 $\pm 0,000052$			0,000416 $\pm 0,000057$
β_{12}^{0-0}		0			0
β_{13}^{0-0}		0			0
β_{23}^{0-0}		0			0
O: x	-0,03826 $\pm 0,00016$	-0,03826	-0,03811 $\pm 0,00012$	-0,03790 $\pm 0,00012$	-0,03811
y	0,04560 $\pm 0,00015$	0,04560	0,04582 $\pm 0,00014$	0,04561 $\pm 0,00018$	0,04582
z	0,15122 $\pm 0,00016$	0,15122	0,15124 $\pm 0,00014$	0,15146 $\pm 0,00019$	0,15124
B bzw. β_{11}	0,216 $\pm 0,022$	0,000464 $\pm 0,000108$	0,220 $\pm 0,021$	0,154 $\pm 0,028$	0,000472 $\pm 0,000098$
β_{22}		0,000325 $\pm 0,000100$			0,000279 $\pm 0,000109$
β_{33}		0,000370 $\pm 0,000100$			0,000484 $\pm 0,000106$
β_{12}		-0,000039 $\pm 0,000060$			-0,000070 $\pm 0,000065$
β_{13}		-0,000008 $\pm 0,000063$			0,000080 $\pm 0,000056$
β_{23}		-0,000010 $\pm 0,000066$			0,000002 $\pm 0,000056$

Parameter bestimmt worden waren. Ganz am Beginn der Auswertung war $\Phi = 99000$; dabei hatten alle Reflexe $w = 1$; Anfangsparameter waren die letzten Neutronenwerte.

Eine Differenz-Fourier-Synthese im Anschluß an 8A zeigte, daß das Ca-Ion anisotrop schwingt. Mit anisotropen Temperaturparametern ergab sich daraufhin eine weitere Verbesserung für Φ wie auch für die R -Faktoren (8B). Die Ortsparameter waren bei dieser Rechnung fest. Bei einer nochmaligen ΔF -Synthese waren die für anisotrope Temperaturbewegung charakteristischen „Kleeblätter“ am Ort des Ca-Ions verschwunden.

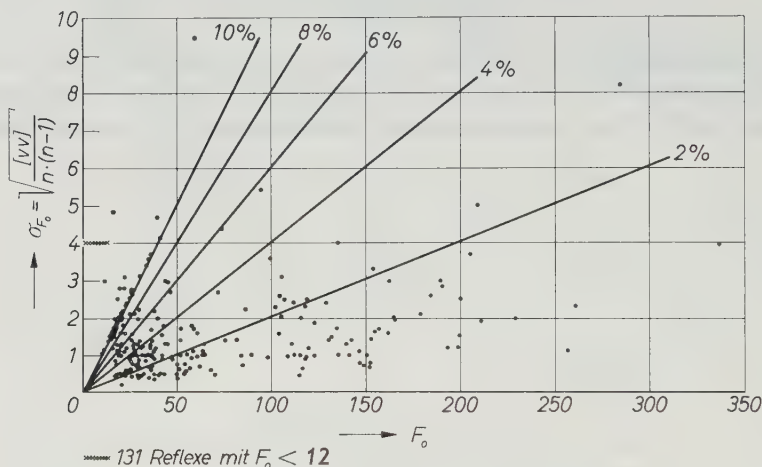


Fig. 11. Fehler der Röntgenmessungen

Beim nächsten Schritt der Auswertung wurden experimentelle Gewichte eingeführt. Mit den schon erwähnten Einschränkungen für starke und schwache Reflexe sowie mit der Annahme eines Fehlers von 10% für die nur einmal gemessenen F ergab sich für Fehler (Fig. 11) und Gewichte:

$\sigma = 4$ und entsprechend $w = \frac{1}{16}$ für nicht-gemessene, schwache Reflexe

$\sigma = 0,1 F_0$ $w = \frac{100}{F_0^2}$ für einmal gemessene Reflexe

$w = 0$ für $sF_c \leq 170$

$w = \frac{1}{\sigma_{\text{exp}}^2}$ mit $\sigma_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{[vv]}{n(n-1)}}$ für alle übrigen Reflexe.

Bei der Berechnung der Mittelwerte $\bar{F}_0$ und der Fehler σ wurde jeweils nur in einer Schicht gemittelt.

Die Ergebnisse der Verfeinerung mit isotropen Temperaturparametern (Tab. 8C) zeigen nur geringe Unterschiede zu den mit $w = 1$ gewonnenen (Tab. 8A). Die R -Werte steigen leicht an. Alle Korrelationskoeffizienten dieser Rechnung sind kleiner als 0,67.

Die Differenzen in den anisotropen Temperaturparametern (Tab. 8B und 8E) werden im Teil IV verglichen.

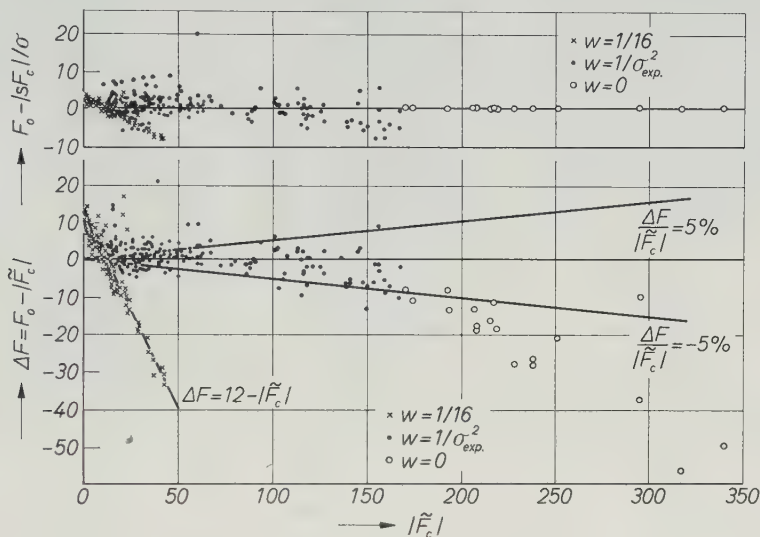


Fig. 12. ΔF und $\Delta F/\sigma$ für Röntgendaten

Eine nachträgliche Rechtfertigung für die Wahl von $\sigma = 4$ für nicht beobachtete Reflexe folgt aus dem Vergleich (Fig. 12) der berechneten Differenzen $\Delta F = |F_0| - |sF_c|$ mit den relativen Differenzen $\Delta F/\sigma$: Bei beobachteten und nicht-beobachteten Reflexen sind die $\Delta F/\sigma$ nur wenig verschieden.

Die berechneten Werte in der F -Tabelle (Tab. 9) stammen aus Tab. 8E. Mehrfach vorkommende Reflexe wurden in verschiedenen Schichten gemessen.

Wie bei GELLER⁸ wurden aus den Sauerstoffreflexen allein Parameter für O berechnet (Tab. 8D). Man kann beim Vergleich mit den Parametern aus dem vollen Datensatz (Tab. 8C) keinen Unterschied feststellen, der über statistische Schwankungen hinausginge.

Tabelle 9. Röntgenstrahlen

h	k	l	F ₀	F _c	σ	h	k	l	F ₀	F _c	σ	h	k	l	F ₀	F _c	σ
2	2	0	6.9	7.5	*	17	12	1	(16.8)	15.8	(1.68)	13	6	3	9.8	3.3	*
4			289.2	340.2	**				(9.2)		(1.15)	15			9.4	11.6	*
6			65.1	65.2	1.04	14	13	1	(31.5)	29.0	(0.41)	8	7	3	(22.2)	53.5	(1.05)
8			38.1	22.9	*				(29.5)		*				19.8	23.8	1.04
4	4	0	118.6	116.4	0.91	16			(12.3)	0.6	*	10			18.9	15.5	1.11
6			261.1	317.2	**				(10.3)		*	12			37.6	35.7	1.38
8			229.6	251.6	**	15	14	1	12.6	4.8	*	14			19.4	18.0	1.94
10			200.6	228.5	**	17			44.1	40.0	0.46	16			19.8	23.8	1.33
6	6	0	11.4	27.6	*				(153.4)	156.8	(0.80)	9	8	3	(20.0)	18.7	(2.00)
8			11.1	1.9	*	4	2	2	(166.2)	18.9	(1.94)				(26.0)		(2.60)
10			72.3	66.2	2.74	8			32.0	18.9	*	11			(27.7)	24.9	(2.11)
12			161.9	170.4	**				(107.7)	101.7	(2.48)	13			26.3	32.2	0.45
8	8	0	337.1	397.7	**	3	3	2	104.0		*	15			25.3	26.0	0.51
10			12.6	7.5	*				(105.7)	115.2	(0.48)	17			20.1	23.5	1.66
12			142.7	148.6	1.37	5			(115.2)		*	10	9	3	(13.0)	2.4	*
14			9.7	16.9	*	7			5.6	15.9	*				(9.8)		*
10	10	0	102.8	107.3	2.32				45.6	41.4	1.35	12			18.0	12.2	1.16
12			141.7	146.9	1.04	11			7.9		*	14			13.3	4.7	*
14			10.5	18.3	*				(257.3)	295.1	**	16			21.5	24.9	2.15
16			9.9	1.3	*	6	4	2	(284.7)		**	18			9.4	7.8	*
12	12	0	13.7	15.6	*				211.7		**				(10.0)	7.5	*
14			131.4	139.1	1.43	8			(200.9)	239.3	**	11	10	3	(19.6)	16.6	(1.30)
16			131.0	137.3	1.54	10			199.1	215.8	**	13			(22.5)	20.8	*
18			123.2	124.4	1.85	12			8.5	3.0	*	15			13.3	13.3	1.04
14	14	0	11.4	40.2	*				68.4	66.2	0.64	17			14.6	15.0	*
16			11.5	22.6	*	5	5	2	29.7	30.5	0.87	12	11	3	(14.6)	13.6	(1.61)
2	1	1	5.9	9.1	*	7			(11.5)		*	14			13.8	10.6	1.38
6			165.3	175.0	**	9			(7.5)	3.7	*	16			27.3	30.1	2.73
3	2	1	7.7	16.5	*				9.1	20.1	*	18			(28.8)	26.3	(1.29)
5			(110.9)	117.6	(1.30)	11			41.5	40.1	4.15	15			26.6	26.3	(2.74)
7			(6.4)		1.06	13			(45.2)	2.96	*	17			9.7	2.5	*
9			(5.0)	3.5	*	8	6	2	(54.4)	50.5	(0.78)	19			13.9	20.5	*
9	2	1	23.6	21.7	2.36	10			20.4	17.6	0.52	12	12	3	(16.8)	20.4	(4.52)
4	3	1	(116.8)	113.6	(0.66)	12			119.9	120.9	1.21	14			(21.3)	6.6	*
6			(8.9)		2.01	14			15.4	7.2	*	16			9.2		*
8			(6.4)	14.6	*	7	7	2	(58.1)	55.7	0.95	18			15.6	16.0	0.93
10			(6.1)	2.1	*	9			(8.8)	2.0	*	10			(189.7)	208.3	**
12			(7.1)	2.1	*	11			(12.6)	33.2	*	12			152.6	153.2	0.68
14			29.5	16.5	1.97	13			(8.9)	33.2	*	14			108.9	109.9	0.98
5	4	1	(10.0)	9.4	*	15			42.7	44.0	1.82	16			136.1	137.1	1.05
7			(8.9)		*				9.7	17.1	*	18			(12.3)	23.1	*
9			(64.0)	62.4	(1.16)	10	8	2	(16.8)	14.0	(1.70)	10			13.3	9.9	*
11			(84.3)	85.9	(1.06)	12			(18.4)	15.8	(1.80)	12			13.7	9.2	*
13			(82.0)	85.9	(1.42)	14			(165.6)	168.7	(2.03)	14			13.3	9.9	*
15			43.0	44.1	0.56	16			(157.6)	150.5	(0.78)	16			13.7	9.2	*
6	5	1	(40.2)	37.2	(0.48)	18			52.1	50.5	1.36	18			13.7	9.2	*
8			(41.9)	37.2	(1.55)	9	9	2	14.2	8.7	*	10			13.7	9.2	*
10			(60.8)	60.0	(0.97)	11			32.3	31.2	1.00	12			13.7	9.2	*
12			(58.6)	60.0	(1.17)	13			(13.7)	21.1	*	14			13.7	9.2	*
14			22.6	24.7	3.17	15			(9.7)	3.7	*	16			13.7	9.2	*
16			8.7	9.1	0.40	17			10.5	7.8	*	18			13.7	9.2	*
7	6	1	(51.7)	50.8	(0.65)	19			15.8	15.3	1.80	10			13.7	9.2	*
9			(37.4)	33.1	1.08	12	10	2	(149.2)	146.8	(0.73)	12			13.7	9.2	*
11			(35.2)	33.1	1.09	14			(140.3)	130.4	(1.30)	14			13.7	9.2	*
13			(8.2)	4.7	*	16			(13.3)	4.7	*	16			13.7	9.2	*
15			15.6	14.0	1.56	18			10.5	12.6	*	18			13.7	9.2	*
8	7	1	(12.6)	8.5	*	11	11	2	18.5	18.6	1.85	11			13.7	9.2	*
10			(35.2)	34.6	(0.69)	13			26.6	24.7	0.78	13			13.7	9.2	*
12			(11.9)	14.2	2.98	15			35.6	34.4	3.56	15			13.7	9.2	*
14			(18.3)	14.2	1.33	17			(13.3)	6.5	*	17			13.7	9.2	*
16			60.3	37.8	9.48	19			10.3	16.2	*	10			13.7	9.2	*
9	8	1	(38.3)	36.5	(1.16)	14	12	2	8.1	11.4	*	12			13.7	9.2	*
11			(36.3)	32.1	(1.04)	16			64.4	60.9	(1.13)	14			13.7	9.2	*
13			(35.8)	32.1	(1.71)	18			(70.2)	60.9	(0.49)	16			13.7	9.2	*
15			14.7	13.8	1.48	10			(117.9)	117.5	(2.43)	18			13.7	9.2	*
17			30.7	33.0	0.72	13	13	2	(111.9)	117.5	(2.43)	10			13.7	9.2	*
10	9	1	(15.5)	7.5	*	15			90.0	90.0	9.00	12			13.7	9.2	*
12			(23.6)	19.1	(2.36)	17			30.1	32.4	0.65	14			13.7	9.2	*
14			(20.4)	19.1	(2.04)	19			10.5	6.9	*	16			13.7	9.2	*
16			(10.1)	5.8	*	11			36.7	40.8	3.67	18			13.7	9.2	*
18			17.7	39.6	0.92	13			11.5	20.4	*	10			13.7	9.2	*
10	10	1	(17.8)	19.1	(2.36)	15			(5.0)	37.9	*	12			13.7	9.2	*
12			(25.1)	25.5	(1.30)	17			(10.3)	14.9	*	14			13.7	9.2	*
14			(33.8)	32.6	(0.84)	19			8.5		*	16			13.7	9.2	*
16			(30.8)	32.6	(0.45)	10			37.4		1.38	18			13.7	9.2	*
18			(19.7)	20.8	(0.98)	5	4	3	(37.8)	37.9	(0.88)	10			13.7	9.2	*
10	10	1	(15.5)	17.1	(2.82)	7			(42.1)		(1.08)	12			13.7	9.2	*
12			(23.3)	22.7	(0.62)	9			(28.8)	30.7	(0.48)	14			13.7	9.2	*
14			(26.8)	22.7	(1.24)	11			(28.7)	33.9	(0.68)	16			13.7	9.2	*
16			(20.4)	19.1	(0.25)	13			36.2	33.9	0.64	18			13.7	9.2	*
18			11.2	14.4	1.12	15			8.8	3.0	*	10			13.7	9.2	*
10	10	1	(13.5)	1.0	*	17			9.0	11.6	*	12			13.7	9.2	*
12			(13.3)		*	19			(47.6)	45.1	(0.90)	14			13.7	9.2	*
14			(26.0)		2.60	11			(50.2)		(0.57)	16			13.7	9.2	*
16			(17.4)	17.1	(1.74)	13			(86.6)		(2.21)	18			13.7	9.2	*
18						15			(85.4)	86.2	(0.73)	10			13.7	9.2	*
10						17			38.9	36.0	1.23	12			13.7	9.2	*
12						19			27.0	31.4	2.70	14			13.7	9.2	*
14						11			9.4	28.3	*	16			13.7	9.2	*
16						13			(11.1)	11.2	*	18			13.7	9.2	*
18						15			(8.0)		*	10			13.7	9.2	*
10						17			(7.9)		*	12			13.7	9.2	*
12						19			(12.6)	40.8	*	14			13.7	9.2	*
14						11			74.5	72.2	4.26	16			13.7	9.2	*

Tabelle 9. (Fortsetzung)

h	k	l	F _o	ΔF_c	σ	h	k	l	F _o	ΔF_c	σ	h	k	l	F _o	ΔF_c	σ
9	6	5	11.9	19.9	*	14	13	5	15.0	12.3	1.50	18	7	7	10.3	11.6	*
11			17.1	16.9	0.86	16			11.5	21.0	*	9	8	7	15.2	0.3	*
13			40.8	39.2	0.53	15	14	5	(26.6)	23.5	(1.58	11			9.8	14.4	*
15			10.3	11.8	*				24.7	23.0	0.91	13			32.2	30.7	0.54
17			18.0	18.3	0.46	8	6	6	27.7	23.0	1.35	15			28.1	28.2	0.74
8	7	5	(29.7)	30.4	(1.43	12			146.9	145.8	1.23	17			12.6	11.0	*
			30.2		2.42	16			20.0	19.1	2.00	19			10.0	25.4	*
10			12.6	0.2	*	7	7	6	37.2	35.4	1.07	10	9	7	9.4	3.4	*
12			13.7	2.2	*	9			61.8	60.9	0.71	12			19.2	16.6	2.03
14			13.3	5.7	*	11			26.4	24.6	0.77	14			13.3	13.7	*
16			26.6	26.4	0.98	13			14.9	15.0	1.42	18			11.5	30.3	*
18			44.2	43.7	3.06	15			47.2	43.2	0.96	11	10	7	9.4	14.4	*
9	8	5	(25.2)	26.0	(1.26	17			27.1	26.7	0.77	13			10.5	9.9	*
			22.8		0.94	19			9.0	6.8	*	15			13.0	6.1	*
			25.5		10	8	6		9.6	2.1	*	12	11	7	9.9	12.1	*
11			34.3	37.1	3.43	12			154.7	162.7	1.64	14			10.5	2.4	*
13			32.2	51.3	1.73	14			13.7	5.1	*	16			38.4	36.0	2.27
15			37.2	36.2	0.93	16			13.3	3.1	*	13	12	7	21.0	21.8	2.05
17			16.0	12.1	*	18			17.7	17.7	1.77	15			10.3	16.5	*
19			9.0	4.6	*	9	9	6	58.1	56.1	1.84	14	13	7	16.5	18.2	1.65
10	9	5	(9.8)	0.1	*	11			37.3	33.1	0.72	12	8	8	134.9	139.8	1.74
			9.2		*	13			13.3	19.6	*	16			205.7	216.1	*
12			13.3	9.1	*	15			13.1	5.7	*	11	9	8	9.4	3.5	*
14			22.7	25.7	0.48	17			30.2	23.6	*	13			18.6	16.4	2.52
16			51.1	27.5	3.11	19			9.8	5.4	*	15			23.9	20.8	0.61
18			31.1	27.5	3.11	12	10	6	147.1	153.9	0.78	12	10	8	129.5	127.5	2.36
11	10	5	(10.0)	0.0	*	14			19.7	17.2	2.00	14			17.3	17.9	1.49
			9.4		*	16			10.5	10.5	*	16			12.6	10.9	*
13			13.3	0.5	*	11	11	6	9.7	14.5	*	13	11	8	18.9	17.3	1.01
15			12.8	10.8	*	13			10.5	0.7	*	15			36.0	32.4	1.18
17			12.6	22.9	*	15			13.0	13.9	*	14	12	8	119.0	117.3	2.52
19			9.6	17.5	*	14	12	6	123.7	127.3	1.00	16			76.3	78.5	1.40
12	11	5	(10.3)	6.1	*	16			100.1	106.3	3.59	18	9	9	46.9	49.3	2.68
			9.7		*	13	13	6	34.2	34.2	1.01	13	10	9	9.4	16.0	*
14			31.2	30.7	3.12	15			40.0	34.1	4.70	15			19.8	11.2	*
13	12	5	12.7	17.1	*	10	7	7	21.7	23.9	2.17	14	11	9	9.5	26.1	*
15			16.0	15.3	1.60				43.9	40.6	1.33						

* Reflex nicht beobachtet; F_{o,min} statt F_o eingetragen; G = 4.

** w = 0, G = 0.

IV. Diskussion

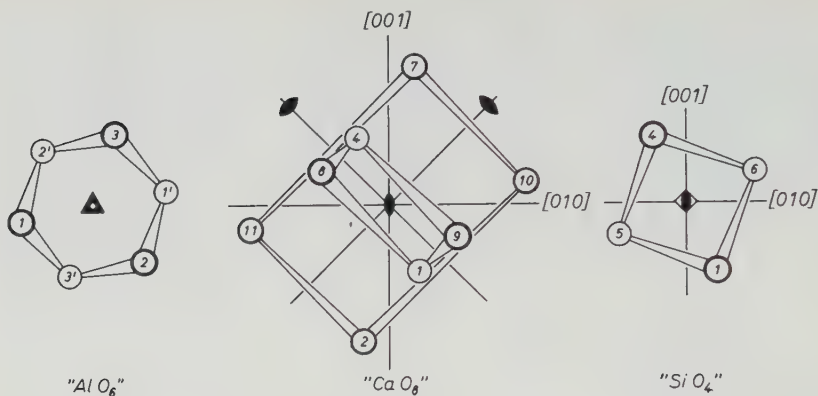
1. Ortsparameter, Abstände, Bindungswinkel

Aus der Übersicht der bisher am Grossular bestimmten Ortsparameter (Tab. 10) geht zunächst hervor, daß die „jüngeren“ Werte jeweils innerhalb eines Intervalls $p \pm \alpha \sigma$ um die älteren liegen. Dabei ist nur beim z-Parameter von GELLER $\alpha > 1$ anzunehmen. Nach Aussagen der Statistik ist jedoch die Wahrscheinlichkeit für einen neuen „Meßwert“ innerhalb $p \pm \sigma$, d.h. hier für einen Wert, der bei mehrmaliger Wiederholung des Experiments errechnet wird, nur $\frac{2}{3}$. Die Daten stimmen somit gut überein.

Tabelle 10. Ortsparameter des Sauerstoffs

	MENZER ¹	ABRAHAM'S und GELLER ⁶	in dieser Arbeit			
			mit Neutronen		mit Röntgenstrahlen	
			w = 1	w = 1/σ ²	w = 1	w = 1/σ ²
x	− 0,04 ± 0,01	− 0,0386 ± 0,0005	− 0,03822 ± 0,00011	− 0,03841 ± 0,00010	− 0,03826 ± 0,00016	− 0,03811 ± 0,00012
y	0,055 ± 0,01	0,0456 ± 0,0005	0,04548 ± 0,00012	0,04566 ± 0,00012	0,04560 ± 0,00015	0,04582 ± 0,00014
z	0,14 ± 0,015	0,1522 ± 0,0005	0,15156 ± 0,00012	0,15113 ± 0,00010	0,15122 ± 0,00016	0,15124 ± 0,00014

Tabelle 11. Abstände und Bindungswinkel



		Neutronen w_{exp}	Röntgenstrahlung w_{exp}
Abstände			
AlO ₆	Al—O	$1,9262 \pm 0,0012 \text{ \AA}$	$1,9271 \pm 0,0017 \text{ \AA}$
	O ₁ —O ₂	$2,7578 \pm 0,0018$	$2,7550 \pm 0,0027$
	O ₁ —O ₂ '	$2,6899 \pm 0,0024$	$2,6953 \pm 0,0031$
CaO ₈	Ca—O ₁	$2,3280 \pm 0,0013$	$2,3248 \pm 0,0016$
	O ₁ —O ₄	$2,5820 \pm 0,0023$	$2,5814 \pm 0,0034$
	O ₁ —O ₈	$4,5696 \pm 0,0025$	$4,5642 \pm 0,0031$
	O ₁ —O ₉	$3,9757 \pm 0,0025$	$3,9678 \pm 0,0031$
	Ca—O ₂	$2,4843 \pm 0,0014$	$2,4819 \pm 0,0017$
	O ₂ —O ₇	$4,9298 \pm 0,0029$	$4,9246 \pm 0,0035$
	O ₂ —O ₁₁	$2,8502 \pm 0,0024$	$2,8529 \pm 0,0031$
	O ₂ —O ₁₀	$4,1167 \pm 0,0027$	$4,1094 \pm 0,0033$
	O ₁ —O ₂	$2,7578 \pm 0,0018$	$2,7550 \pm 0,0027$
	O ₁ —O ₁₁	$3,4563 \pm 0,0011$	$3,4545 \pm 0,0014$
	O ₁ —O ₇	$4,2400 \pm 0,0016$	$4,2361 \pm 0,0019$
	O ₁ —O ₁₀	$2,9725 \pm 0,0029$	$2,9648 \pm 0,0035$
	Si—O	$1,6494 \pm 0,0011$	$1,6514 \pm 0,0016$
	O ₁ —O ₄	$2,5820 \pm 0,0023$	$2,5814 \pm 0,0034$
	O ₁ —O ₆	$2,7475 \pm 0,0019$	$2,7526 \pm 0,0027$
Winkel			
Si—O ₁ —Al		$135,72^\circ \pm 0,09^\circ$	$135,49^\circ \pm 0,10^\circ$
Si—O ₁ —Ca		$94,81 \pm 0,05$	$94,87 \pm 0,07$
Ca—O ₁ —Al		$101,91 \pm 0,05$	$101,99 \pm 0,06$
Ca—O ₂ —Al		$96,59 \pm 0,04$	$96,64 \pm 0,07$

Tabelle 11. (Fortsetzung)

	Neutronen w_{exp}	Röntgenstrahlung w_{exp}
$\text{O}_1\text{--Ca--O}_4$	67,36 $\pm 0,05^\circ$	67,45 $\pm 0,08^\circ$
$\text{O}_1\text{--Ca--O}_9$	117,28 $\pm 0,06$	117,16 $\pm 0,08$
$\text{O}_1\text{--Ca--O}_8$	157,91 $\pm 0,07$	157,99 $\pm 0,08$
$\text{O}_1\text{--Si--O}_4$	103,02 $\pm 0,09$	102,81 $\pm 0,11$
$\text{O}_1\text{--Si--O}_6$	112,79 $\pm 0,05$	112,90 $\pm 0,06$

Auch innerhalb der Parameter der vorliegenden Arbeit überdecken sich die etwa 1,5-fachen Fehlerintervalle. Nur der Neutronen-Parameter z aus $w = 1$ fällt stärker heraus. Jedoch sind die mit Einheitsgewichten errechneten Werte sicher ungenauer als die aus $w = 1/\sigma^2$, da die Annahme gleich genau gemessener Strukturfaktoren nicht stimmt.

Abstände und Winkel, berechnet mit dem Programm von BUSING, MARTIN und LEVY³⁴, zeigen natürlich ebensowenig systematische Unterschiede (Tab. 11). Die größte relative Abweichung, d.h. das Maximum von

$$x = \frac{d_{\text{Neutr.}} - d_{\text{Röntgen}}}{\sqrt{\sigma_{\text{Neutr.}}^2 + \sigma_{\text{Röntgen}}^2}}$$

hat der Abstand $\text{O}_1\text{--O}_7$ in der CaO_8 Gruppe mit $x = 1,57$. Nach dem von COX und CRUICKSHANK³⁵ vorgeschlagenen Test ist die Wahrscheinlichkeit P dafür, daß rein statistisch ein Wert $\xi > x$ auftritt

$$P\{\xi > x\} = 1 - \Phi(x) = 0,058 \quad (\Phi = \text{Fehlerintegral}).$$

Nach COX und CRUICKSHANK gilt P im Intervall $0,01 < P < 0,05$ als „möglicherweise signifikant“ und $P < 0,01$ als „signifikant“. Im betrachteten Beispiel fällt P noch nicht einmal ins erste Intervall: Die Abweichung ist also durchaus noch möglich auf Grund statistischer Schwankungen und läßt keinen Schluß auf etwaige Polarisation des Atoms mit dem Ergebnis einer Verschiebung von Kern und Ladungsschwerpunkt zu.

³⁴ W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY, ORFFE, a FORTRAN crystallographic function and error program ORNL-TM-306.

³⁵ E. G. COX and D. W. J. CRUICKSHANK, The accuracy of electron density maps in x-ray structure analysis. Acta Crystallogr. **1** (1948) 92–93.

2. Temperaturparameter, Schwingungsellipsoide

Von vornherein kann man nicht erwarten, daß $B_{\text{Neutr.}}$ und $B_{\text{Röntgen}}$ zusammenfallen, da Kern und Hülle nicht dieselbe Bewegung haben müssen. Es ist dem Verfasser jedoch kein Fall bekannt, in dem diese Verschiedenheit festgestellt worden wäre. So liegt auch hier bei Al, Si und O im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Grund zu einer solchen Annahme vor (Tab. 12). Bei Ca gibt es einen größeren Unterschied. Es ist aber nicht auszuschließen, daß der hohe Neutronenwert auf die Auswahl der Reflexe, d.h. der [111]- und der [110]-Zone, zurückgeht. Die 44 Reflexe der [110]-Zone allein hatten mit $w = 1/\sigma^2$ ergeben: $B_{\text{Ca}} = 0,29 \pm 0,17$ (Tab. 3).

Tabelle 12. Isotrope Temperaturparameter

	mit Neutronen w_{exp}	mit Röntgenstrahlen w_{exp}	GELLER ⁸
B_{Al}	$0,310 \pm 0,069$	$0,203 \pm 0,026$	
B_{Ca}	$0,557 \pm 0,046$	$0,263 \pm 0,016$	
B_{Si}	$0,184 \pm 0,047$	$0,235 \pm 0,022$	
B_{O}	$0,328 \pm 0,024$	$0,220 \pm 0,021$	$1,10 \pm 0,20$

Der Wert $B_{\text{O}} = 1,10 \pm 0,20$ von GELLER geht auf einen systematischen Unterschied in den gemessenen F -Werten zurück. Für alle Paare von Reflexen, die sowohl bei ABRAHAMS und GELLER⁶ als auch auf den Buerger-Aufnahmen des Verfassers vorkommen, wurde

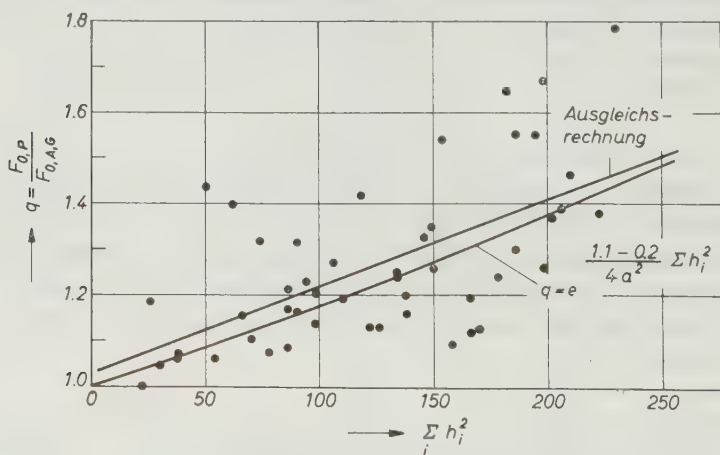
Fig. 13. $q = \frac{F_{0,p}^R}{F_{0,A,G}^R}$ in Abhängigkeit von h^2

Tabelle 13. Schwingungsamplituden, Orientierung des Schwingungsellipsoids

Schwungs- richtung	mittlere Amplitude			
	Neutronendaten		Röntgendaten	
	$w = 1$	w_{exp}	$w = 1$	w_{exp}
Al [111] ⊥ [111]	—* —	0,0337 ± 0,0280 Å 0,0746 ± 0,0091	0,0546 ± 0,0062 Å 0,0584 ± 0,0026	0,0289 ± 0,0097 Å 0,0599 ± 0,0036
Ca [100] [011] [011]	0,0800 ± 0,0095 Å 0,0645 ± 0,0117 0,0964 ± 0,0078	0,0762 ± 0,0099 0,0123 ± 0,0600 0,0983 ± 0,0079	0,0517 ± 0,0041 0,0529 ± 0,0032 0,0726 ± 0,0026	0,0504 ± 0,0046 0,0536 ± 0,0033 0,0723 ± 0,0026
Si [100] [100]	0,0574 ± 0,0144 0,0513 ± 0,0111	0,0601 ± 0,0135 0,0633 ± 0,0095	0,0493 ± 0,0065 0,0597 ± 0,0032	0,0495 ± 0,0071 0,0544 ± 0,0037
O e ₁ e ₂ e ₃	0,0563 ± 0,0055 0,0647 ± 0,0064 0,0786 ± 0,0053	0,0566 ± 0,0061 0,0582 ± 0,0042 0,0742 ± 0,0037	0,0472 ± 0,0071 0,0514 ± 0,0072 0,0581 ± 0,0063	0,0425 ± 0,0088 0,0546 ± 0,0052 0,0633 ± 0,0046
Winkel				
(e ₁ X) (e ₁ Y) (e ₁ Z)	83° ± 8° 90 ± 23 7 ± 8	115° ± 98° 34 ± 39 111 ± 80	75° ± 23° 19 ± 46 79 ± 68	70° ± 19° 21 ± 22 97 ± 18
(e ₂ X) (e ₂ Y) (e ₂ Z)	84 ± 13 174 ± 12 91 ± 23	129 ± 72 124 ± 39 123 ± 68	90 ± 39 78 ± 66 168 ± 66	52 ± 31 109 ± 24 136 ± 33
(e ₃ X) (e ₃ Y) (e ₃ Z)	9 ± 10 84 ± 12 97 ± 8	131 ± 22 90 ± 12 41 ± 22	15 ± 23 104 ± 24 93 ± 35	45 ± 30 100 ± 13 47 ± 33

* Für Al wurde nur der isotrope Temperaturfaktor eingesetzt und mitvariiert, d. h. β_j .

$q = F_{\text{P.}}/F_{\text{A. G.}}$ berechnet und gegen $\sum_i h_i^2$ aufgetragen (Fig. 13). Die Ausgleichsgerade

$$q = A + B \cdot \sum_i h_i^2$$

und der Quotient der Temperaturfaktoren $e^{-(0,2-1,10)} \cdot \frac{\sum h^2}{4a^2}$ laufen parallel. Der Unterschied der berechneten Werte geht also auf Unterschiede in den Meßwerten zurück.

Aus den anisotropen Temperaturparametern wurden die mittleren Schwingungsamplituden parallel zu den Hauptachsen der Schwingungsellipsoide ermittelt sowie, beim Sauerstoff, die Orientierung des Ellipsoids³⁴ (Tab. 13); e_1, e_2, e_3 bezeichnet die Hauptachse kleinster, mittlerer und größter Amplitude, $\angle (e_1, x)$ den Winkel zwischen e_1 und der Richtung [100].

Auch hier ist ein Vergleich der Neutronen- und Röntgenwerte im Hinblick auf systematische Unterschiede schwierig wegen der großen Fehler und wegen der, je nach Gewicht, verschiedenen Ergebnisse. Innerhalb einer jeden Gruppe ändert sich der Grad der Abplattung für je ein Ellipsoid entscheidend mit dem Gewicht, und zwar für Ca bei Neutronen-, für Al bei Röntgenwerten. In beiden Fällen haben die kleinsten Amplituden bei $w = 1/\sigma^2$, die eine starke Abweichung von der Kugel anzeigen, einen großen Fehler. Besonders die Amplitude $u_{011} = 0,0123 \pm 0,0600$ (für Neutronen) bei Ca läßt sich nicht als physikalisch zuverlässige Größe deuten.

Nimmt man die Daten aus Rechnungen mit $w = 1/\sigma^2$ als die „besten“, so ergibt sich folgende ungefähre Vorstellung: Al schwingt in Form eines Rotationsellipsoids, das in Richtung seiner Achse [111] stark abgeplattet ist. Das Ca-Ellipsoid ist in Richtung [011] gestreckt, in der Ebene senkrecht dazu hat es möglicherweise einen nahezu kreisförmigen Querschnitt. Bei Si nähert sich die Fläche ziemlich stark einer Kugel.

Die Orientierung des Ellipsoids von Sauerstoff ist in den Figuren 14 und 15 in stereographischer Projektion eingetragen. Jede Achse ist von einem Fehlerkegel umgeben, dessen Öffnungswinkel der mittlere Fehler der Achsenwinkel ist (Tab. 13). Außerdem sind die Richtungen angegeben, in welchen die nächsten Nachbarn des Sauerstoffs erscheinen. Die großen Unterschiede in den Fehlerkegeln hängen eng mit der Form der Ellipsoide zusammen: je mehr sich ein dreiachsiges Ellipsoid einem Rotationsellipsoid oder der Kugel nähert, desto schlechter sind die Hauptachsen definiert.

So folgt aus den Neutronenwerten mit $w = 1/\sigma^2$ nur, daß die Sauerstoffionen bevorzugt in den Richtungen O—Al und O—Si schwingen. Darauf weisen auch die Röntgenwerte hin, mit einer zusätzlichen Tendenz zum Ca_1 -Ion in $[\frac{1}{8} 0 \frac{1}{4}]$, während Ca_2 in $[0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}]$ gemieden wird. Ein Vergleich mit den Abständen und Winkeln ergibt (Tab. 11), daß Sauerstoff anscheinend bevorzugt in Richtung auf die drei nächsten Nachbarn hin schwingt. Im ganzen jedoch muß das Ergebnis der Analyse der isotropen und anisotropen Temperaturparameter eher ein Zweifel an ihrer physikalischen Interpretierbarkeit sein als eine schlüssige Interpretation selbst.

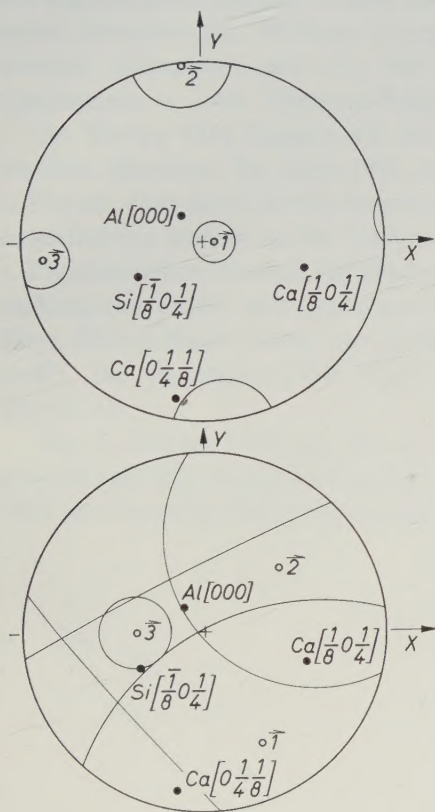


Abb. 14

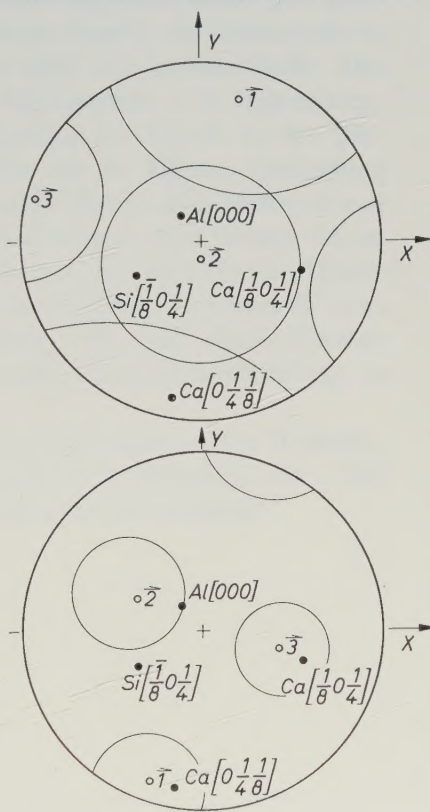


Abb. 15

Fig. 14. Orientierung des Schwingungsellipsoids von Sauerstoff, berechnet aus Neutronendaten: oben mit $w = 1$, unten mit w_{exp} .

Fig. 15. Orientierung des Schwingungsellipsoids von Sauerstoff, berechnet aus Röntgendaten: oben mit $w = 1$, unten mit w_{exp} .

Zum Schluß danke ich allen, die diese Arbeit förderten, besonders den Herren Professoren MENZER und JAGODZINSKI für einen Arbeitsplatz in ihrem Institut, Herrn Professor MAIER-LEIBNITZ für die Arbeitsmöglichkeit am Forschungsreaktor München-Garching, wo die Neutronenmessungen durchgeführt wurden, und Herrn Privatdozent Dr. DACHS für sein Interesse und für klärende Gespräche.

Die Rechnungen wurden durchgeführt beim Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt und beim Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und das Bundesforschungsministerium halfen durch Sachmittel.

Lebenslauf

Geboren am 19. Mai 1935 in Burgweinting bei Regensburg als Sohn des Kaufmanns Luitpold Prandl und seiner Ehefrau Juliane, geb. Neu-meier, besuchte ich, Wolfram Georg Maria Prandl, die Volksschule in meinem Geburtsort und von 1946 bis 1954 das humanistische Alte Gymnasium — jetzt Albertus-Magnus-Gymnasium — in Regensburg.

Im Herbst 1954 begann ich das Studium der Physik an der Universität München. Im März 1957 machte ich die Diplom-Vorprüfung in Physik, ging dann für ein Semester an die Universität Göttingen und anschließend zurück an die Universität München. Hier fertigte ich im 1. Physikalischen Institut die Diplomarbeit an mit dem Thema „Unter-suchung der Perlit- bzw. Martensitbildung bei Eisen-Kohlenstoff- bzw. Eisen-Nickel-Stahl, sowie der Entkohlung von Stahl durch Wasser-stoff“. Im Dezember 1960 legte ich die Diplom-Hauptprüfung in Physik ab.

Seit 1. Januar 1961 bin ich am Universitätsinstitut für Kristallo-graphie und Mineralogie beschäftigt, zunächst als Stipendiat, seit 1. Mai 1964 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

